

# THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

**G. BIANCHI**

Ingénieur Civil des Mines

*PREMIERE THESE :*

**Etude par dilatométrie des défauts ponctuels  
à l'équilibre thermodynamique**

*DEUXIEME THESE :*

**PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ**

Soutenues le 9 Juillet 1968, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. CHAMPIER

Examineurs : MM. DEPAIX  
CABANE  
JANOT



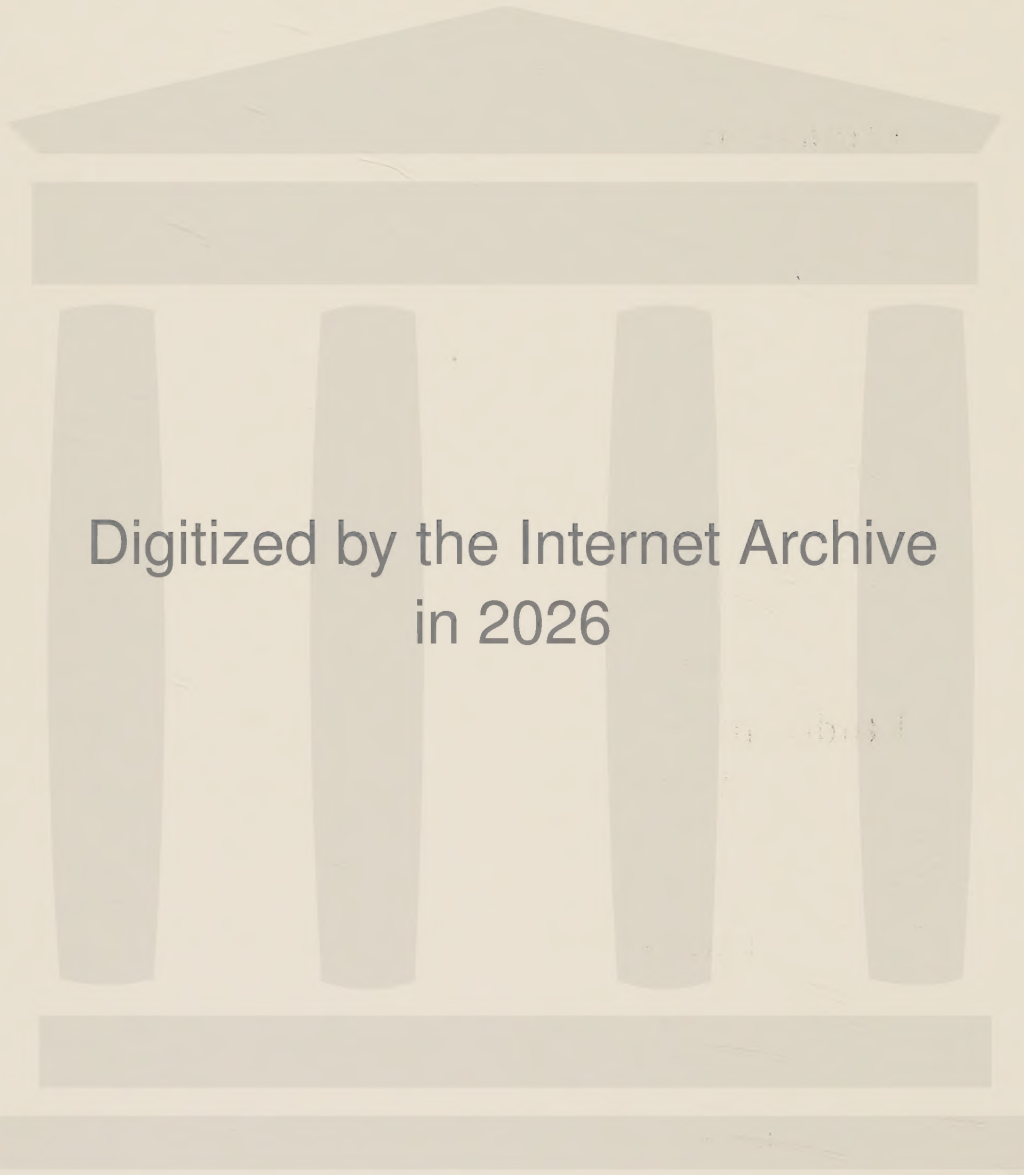
---

**LOUDART & CLÉMENT**

RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11  
Tél. 52.80.09 -- NANCY

---



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41551928\\_0026](https://archive.org/details/IA41551928_0026)

# THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

**G. BIANCHI**

Ingénieur Civil des Mines

*PREMIÈRE THÈSE :*

**Etude par dilatométrie des défauts ponctuels  
à l'équilibre thermodynamique**

*DEUXIÈME THÈSE :*

**PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ**

Soutenues le 9 Juillet 1968, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. CHAMPIER

Examineurs : MM. DEPAIX  
CABANE  
JANOT

## THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

G. BIANCHI

Ingénieur Civil des Mines

PREMIÈRE THÈSE :

Étude par dilatométrie des défauts ponctuels  
à l'équilibre thermodynamique

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenue le 9 Juillet 1988, devant la Commission d'Examen



Membres du Jury :

Président : M. CHAMPIER  
 Examinateurs : MM. DEPAIX  
 CABANE  
 LANTO

ANNEE SCOLAIRE 1967 - 1968  
=====Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY -  
LAPORTE - EICHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE-  
DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET -  
OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.Professeurs

|              |                              |             |                        |
|--------------|------------------------------|-------------|------------------------|
| MM. DELSARTE | Analyse supérieure           | MANGENOT    | Botanique              |
| ROUBAULT     | Géologie                     | GAYET       | Physiologie            |
| CAPELLE      | Mécanique rationnelle        | HADNI       | Physique               |
| VEILLET      | Biologie animale             | * BASTICK   | Chimie                 |
| BARRIOL      | Chimie théorique             | DUCHAUFOUR  | Pédologie              |
| BIZETTE      | Physique                     | GARNIER     | Agronomie              |
| GUILLIEN     | Electronique                 | NEEL        | Chimie organ. industr. |
| GIBERT       | Chimie physique              | BERNARD     | Géologie appliquée     |
| LEGRAS       | Mécanique rationnelle        | * CHAMPIER  | Physique               |
| BOLFA        | Minéralogie                  | * GAY       | Chimie biologique      |
| NICLAUSE     | Chimie                       | STEPHAN     | Zoologie               |
| FAIVRE       | Physique appliquée           | * CONDE     | Zoologie               |
| AUBRY        | Chimie minérale              | * WERNER    | Botanique              |
| COPPENS      | Radiogéologie                | EYMARD      | Calcul différentiel et |
| DUVAL        | Chimie                       | LEVISALLES  | Chimie org. intégral   |
| FRUHLING     | Physique                     | Mme HERVE   | Méthodes méth. de la   |
| HILLY        | Géologie                     |             | physique               |
| LE GOFF      | Génie chimique               | FELDEN      | Physique               |
| SUHRER       | Physique expérimentale       | * GOSSE     | Mécanique physique     |
| CHAPON       | Chimie biologique            | * DAVOINE   | Physique (ENSMIM)      |
| HEROLD       | Chimie minérale industrielle | HORN        | Physique 1er cycle     |
| SCHWARTZ B.  | Exploitation minière         | * Mme LUMER | Mathématiques          |
| * MALAPRADE  | Chimie                       |             |                        |
|              |                              | N...        | Chimie biologique      |
|              |                              | N...        | Mécanique appliquée    |

( \* Professeur titulaire à titre personnel)



## Maîtres de Conférences

|             |                                                 |
|-------------|-------------------------------------------------|
| Mme BASTICK | Chimie P.C. Epinal                              |
| MM. GUDEFIN | Physique                                        |
| ROCCI       | Géologie                                        |
| VUILLAUME   | Psychophysiologie                               |
| FRENTZ      | Biologie animale                                |
| MARI        | Chimie (I.S.I.N.)                               |
| AUROUZE     | Géologie                                        |
| DEVIOT      | Physique du Solide                              |
| FLECHON     | Physique P.C.                                   |
| Mle HUET    | Mathématiques C.B.G.                            |
| VIGNES      | Métallurgie                                     |
| BALESDENT   | Thermodynamique chimique appliquée (E.N.S.I.C.) |
| BLAZY       | Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)                |
| JANOT       | Physique P.C. Epinal                            |
| JACQUIN     | Pédologie et chimie agricoles                   |
| MAINARD     | Physique M.P.                                   |
| CACHAN      | Entomologie appliquée (E.N.S.A.)                |
| MARTIN      | Chimie P.C.                                     |
| PAULMIER    | Mécanique expérimentale                         |
| PROTAS      | Minéralogie                                     |
| JOZEFOWICZ  | Physico-chimie                                  |
| JURAIN      | Géologie C.B.G.                                 |
| RIVAIL      | Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)                   |
| VILLERMAUX  | Génie chimique                                  |
| METCHE      | Biochimie appliquée (Brasserie)                 |
| PAIR        | Mathématiques appliquées                        |
| BAUMANN     | Physique 1er cycle                              |
| DURAND      | Physique                                        |
| GRANGE      | Physique (I.S.I.N.)                             |
| N...        | Mécanique des fluides (I.S.I.N.)                |
| N...        | Mécanique (I.S.I.N.)                            |
| N...        | Probabilités et statistiques                    |
| N...        | Mathématiques                                   |
| N...        | Mathématiques P.C.                              |
| N...        | Mathématiques C.B.G.                            |
| N...        | Physiologie animale                             |
| N...        | Mathématiques M.P.                              |
| N...        | Exploitation minière (E.N.S.M.I.M.)             |



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide de l'E.N.S.M.I.M. par une équipe animée par Monsieur le Professeur JANOT. Les enseignements de son exemple sont une source constante d'enrichissement. Je lui en exprime ma profonde gratitude.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur Champier qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a accepté de présider ce Jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur DEPAIX pour les conseils qu'il m'a prodigués et à Monsieur CABANE, Chef de Service au Département de Métallurgie du C.E.N. de Saclay qui ont accepté de participer à ce Jury.

Je remercie mes camarades d'équipe, Messieurs MALLEJAC GEORGE et DENIS qui ont montré un esprit d'équipe et un dévouement exemplaires ; qu'ils soient associés à ce travail.

Je remercie tous mes camarades du Laboratoire qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.



## \_\_\_\_ S O M M A I R E \_\_\_\_

-:-:-:-:-:-:-:-

### INTRODUCTION

#### Chapitre I - Principe de la méthode dilatométrique.

1. - La dilatation en présence de défauts ponctuels.
2. - Limite de la méthode.

#### Chapitre II - Dispositif de mesure.

1. - Four et appareils de contrôle.
2. - Le dilatomètre optique. Réglages.
3. - Le dilatomètre à rayons X. Réglages.
4. - Mise en oeuvre d'une mesure.
5. - Méthode de mesure et incertitude.

#### Chapitre III - Exploitation des résultats.

1. - Courbe de dilatation macroscopique.
2. - Courbe de dilatation du paramètre cristallin.
3. - Calcul de l'énergie et de l'entropie de formation.
4. - Application à l'aluminium.

#### Chapitre IV - Etude du germanium.

1. - Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs.
2. - Etude expérimentale.
3. - Résultats.

### CONCLUSION

### ANNEXES

### FIGURES

### BIBLIOGRAPHIE







tion précise entre énergie fournie et concentration de défauts, ou la complexité des défauts créés ne permet pas actuellement d'obtenir des valeurs de l'énergie nécessaire à la création d'un défaut à l'aide de ce type d'expérience. Cependant l'étude des recuits apporte des renseignements sur la mobilité des défauts. La mesure du volume de l'échantillon après irradiation donne des indications sur le volume des défauts créés. D'autre part les défauts ponctuels se rencontrent en équilibre thermodynamique. En minimisant l'enthalpie libre du cristal contenant des défauts, on obtient une relation liant la concentration  $C$  de défauts à leur énergie  $E_f$  et entropie  $S_f$  de formation.

$$C = Z \exp \frac{S_f}{k} \exp - \frac{E_f}{kT}$$

$Z$  est un facteur géométrique dépendant du type de défaut et du réseau cristallin. L'estimation des énergies de formation permet de fixer la concentration de défauts au point de fusion à des valeurs de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-3}$  défauts par site atomique. L'étude de la variation de la concentration en fonction de la température permet d'atteindre expérimentalement l'énergie et l'entropie de formation. Mais il est nécessaire, en général, de séparer la variation du paramètre de mesure due à la présence de défauts ponctuels de celle due à d'autres facteurs (le plus important étant la température). Deux types d'expériences sont alors possibles.

a) Mesure à température constante.

Les défauts produits à une température élevée sont conservés à l'état métastable par une trempe rapide jusqu'à basse température ; les mesures sont alors effectuées à une température constante. Il est alors nécessaire d'atteindre des vitesses de trempe élevées afin d'éviter l'annihilation de défauts sur les puits pendant la trempe de l'échantillon<sup>(8, 9)</sup>. Cette condition devient fondamentale dans le cas de défauts très mobiles. Ainsi Akimchenko, Vavilov et Plotnikov<sup>(10-12)</sup> ont montré que des trempes rapides



ne permettent pas de fixer les atomes interstitiels du germanium dans un échantillon contenant  $6.10^4$  dislocations par  $\text{cm}^2$ .

On suit alors la concentration de défauts en fonction de la température de trempe par observation directe (microscopie à émission) ou par mesure d'un paramètre lié à la concentration. Seules les mesures microcalorimétriques permettent d'atteindre à la fois énergie et entropie de formation. Les mesures de densité ou de longueur après trempe donnent directement le type de défaut retenu à basse température et, connaissant la concentration de défauts, elles permettent de calculer le volume du défaut. L'application de cette méthode de mesure est cependant délicate. Quant aux mesures de résistivité, elles demeurent les plus fréquemment utilisées, mais elles ne permettent pas de connaître directement le type de défaut et sa concentration.

#### b) Mesure à l'équilibre thermodynamique.

Les mêmes paramètres de mesure peuvent être utilisés (chaleur spécifique, résistivité). On sépare alors l'influence de la température de celle des défauts par extrapolation de la courbe obtenue pour des températures où la concentration est négligeable. Le paramètre de mesure le plus intéressant pour les mesures à l'équilibre est le volume du cristal. L'effet propre des défauts de type lacune et des défauts de type interstitiel se manifeste de manière très différente sur le volume du cristal : dilatation supplémentaire pour les défauts de type lacune, contraction pour ceux de type interstitiel. Le choix de ce paramètre permet d'obtenir directement le type de défaut prépondérant à l'équilibre thermique. D'autre part la séparation de l'influence de la température est aisée : il suffit de mesurer la variation macroscopique du volume et la dilatation de la maille cristalline. On isole ainsi la part de dilatation déterminée par la présence de défaut. Enfin, cette part de dilatation est reliée simplement à la concentration de défauts. On obtient ainsi à la fois concentration et type du défaut prépondérant à haute température, énergie et entropie.



pie de formation.

Cette méthode de comparaison des coefficients de dilatation macroscopique et du paramètre cristallin permet donc d'obtenir les informations les plus complètes sur le défaut créé. En particulier elle détermine sans ambiguïté le type de défaut qui apparaît à haute température et permet le calcul direct de l'entropie de formation. Dans son principe, elle est indépendante de conditions expérimentales (vitesse de trempe, perfection du cristal) alors que les méthodes de trempe risquent de conduire à l'observation d'une distribution de défauts différente de la configuration présente dans l'échantillon à haute température<sup>(10)</sup>. La méthode dilatométrique allie donc à une grande simplicité de principe et d'analyse des résultats, une fécondité remarquable. Les premières applications de cette méthode ont été faites par Van Duijn et von Galen<sup>(13)</sup> sur le plomb, Nenno et Kauffmann<sup>(14)</sup> sur l'aluminium, Feder et Novick<sup>(15, 16)</sup> sur le plomb et l'aluminium. Les résultats les plus précis ont été obtenus par Simmons et Balluffi<sup>(17 -20)</sup> sur les métaux nobles. Cette méthode a été reprise plus récemment par King, Cornish et Burke<sup>(21)</sup>.



C H A P I T R E    I  
- - - - -

PRINCIPE DE LA METHODE DILATOMETRIQUE

---



1. - La dilatation en présence de défauts ponctuels.

La thermodynamique classique permet, à partir de l'équation d'état de Gruneisen, de relier le coefficient de dilatation à la chaleur spécifique à volume constant. Cette relation macroscopique ne sépare pas l'influence des défauts ponctuels sur la dilatation du cristal. L'analyse de l'agitation thermique devra donc faire intervenir un modèle atomique.

La théorie d'Einstein qui représente le cristal comme un ensemble d'oscillateurs indépendants ayant tous la même fréquence de vibration montre que la dilatation est un phénomène anharmonique et que chaleur spécifique et coefficient de dilatation sont fonction de la fréquence de l'oscillateur. Ces conclusions se retrouvent dans les théories plus élaborées de dynamique du réseau. La théorie de Laval tient compte des interactions entre atomes placés aux noeuds du réseau cristallin ; elle fait apparaître un spectre de fréquences dont la connaissance est indispensable pour l'étude des propriétés thermodynamiques du cristal. Plusieurs auteurs ont développé les calculs de dilatation thermique des cristaux parfaits<sup>(22-26)</sup>. L'introduction de défauts ponctuels dans le réseau cristallin entraîne un réarrangement des atomes autour du défaut (relaxation) et modifie le spectre de fréquences.

La dilatation d'un cristal contenant des défauts ponctuels peut donc s'analyser comme la somme de trois termes<sup>(17, 27)</sup> :

- dilatation thermique du cristal sans défauts,
- dilatation thermique due à la présence de défauts : ce terme dépend de la modification du spectre de fréquences
- dilatation due à la création du défaut (relaxation du réseau, création de sites atomiques)



Les deux premiers termes agissent sur les **distances** interatomiques de la maille élémentaire ; la variation relative du volume macroscopique entraînée par ces termes de dilatation thermique est égale à la variation relative du volume de la maille élémentaire.

La création d'une lacune dans un cristal de masse constante revient à déplacer un atome du coeur du cristal vers la surface. La variation de volume  $V_{fl}$  entraînée par la création d'une lacune se compose donc d'un volume atomique  $V_{at}$  et de la variation de volume macroscopique  $V_l$  due à la relaxation du réseau :

$$V_{fl} = V_{at} + V_l$$

De même le volume de formation  $V_{fi}$  d'un interstitiel s'écrit

$$V_{fi} = -V_{at} + V_i$$

Eshelby<sup>(28, 29)</sup> calcule les volumes  $V_f$  et  $V_i$  en introduisant un centre de dilatation dans un milieu élastique continu. Eshelby montre qu'une distribution uniforme de centres de dilatation à symétrie cubique placés dans une matrice dont les constantes élastiques possèdent la même symétrie, produit une déformation uniforme du cristal sans changement de forme. Il montre en utilisant un calcul de Miller et Russel<sup>(30)</sup> que le réseau réciproque subit une déformation relative uniforme, égale en valeur absolue mais de signe opposé à la déformation du réseau cristallographique. Balluffi et Simmons<sup>(31)</sup> étendent ces conclusions à des défauts ayant une symétrie moindre que la matrice (crowdion par exemple). Il en résulte que l'écart entre variation relative du volume macroscopique et variation relative du volume de la maille élémentaire dans les cristaux cubiques est égal à la concentration algébrique de sites créés. Dans les cristaux cubiques le nombre algébrique de sites créés  $\Delta N$  est donc lié aux coefficients moyens de dilatation macroscopique  $\frac{\Delta L}{L_0}$  et du paramètre cristallin



$\frac{\Delta a}{a_0}$  par

$$\frac{\Delta N}{N} = 2 \left( \frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right) \quad (I)$$

## 2. - Limite de la méthode.

La méthode dilatométrique permet d'atteindre directement la concentration de sites créés  $\frac{\Delta N}{N}$ . Cependant dans le cas général tous les types de défauts sont présents et  $\frac{\Delta N}{N}$  s'exprime sous la forme :

$$\frac{\Delta N}{N} = \sum_{k=1} C_{v k} - \sum_{k=1} C_{i k} \quad (II)$$

où  $C_{v k}$  et  $C_{i k}$  désignent respectivement les concentrations en groupement de  $k$  lacunes ou  $k$  interstitiels.

Les relations (I) et (II) qui sont le fondement de cette méthode, font apparaître une première limitation ; elle ne permet pas d'observer les défauts de Frenkel. Mais, en fait, les énergies de formation des lacunes et des interstitiels dans les métaux sont suffisamment différentes pour que la concentration en interstitiels soit négligeable. Il est cependant nécessaire de tenir compte de la concentration de bilacunes dont l'énergie de liaison est en général mal connue ; cependant si la variation de  $\text{Log } \frac{\Delta N}{N}$  en fonction de l'inverse de la température est bien linéaire, on pourra en conclure qu'un seul type de défaut est présent en concentration appréciable dans l'intervalle de température considéré.

La nature des quantités mesurées fait apparaître une autre difficulté : la mesure du coefficient de dilatation macroscopique concerne l'échantillon entier, alors que la mesure de variation du paramètre cristallin n'intéresse qu'une partie de la



surface. Il importe donc que les propriétés de la surface soient identiques à celles du coeur de l'échantillon (température, oxydation de surface).

Enfin la précision des mesures de dilatation que l'on peut espérer atteindre ne permet pas d'observer actuellement des concentrations de défauts trop faibles. La précision des mesures de paramètre cristallin n'excède pas  $10^{-5}$ . Quant à la précision sur la longueur macroscopique, elle est d'autant meilleure que l'échantillon est plus long ; se posent alors les problèmes de l'obtention d'un cristal de bonne qualité et la construction d'un four sans gradient thermique. Un appareillage imposant permet de mesurer la concentration de défauts avec une incertitude de l'ordre de  $\pm 6.10^{-5}$ .

Cependant la méthode dilatométrique, outre les avantages attachés aux mesures à l'équilibre thermodynamique, permet la détermination du type de défaut prépondérant et une mesure directe de la concentration de défauts, ce qui en est le principal intérêt.



CHAPITRE II  
- - - - -

DISPOSITIF DE MESURE



## 1. - Four et appareils de contrôle.

Le four de chauffage doit répondre à plusieurs impératifs :

- stabilité des paliers de température sur toute la longueur de l'échantillon (50 cm) pendant le temps de mesure de la dilatation macroscopique (20 à 30 mn).
- Stabilité de la température au centre de l'échantillon (quelques cm) pendant le temps de pose des clichés de rayons X (15 à 30 mn par cliché)
- éviter la pollution de l'échantillon.

Il faut donc assurer un chauffage stable dans le temps et uniforme dans l'espace : cette condition est réalisée par un four très long (3,50m) et de section relativement faible (0,80x0,40). Ce four se comporte comme un four à inertie à basse température (jusqu'à 300° environ) et comme un four à pertes aux températures plus élevées (supérieures à 500° C). Il faut d'autre part assurer l'étanchéité du tube laboratoire destiné à contenir l'échantillon.

Le four (Cf. fig. 1) est suspendu à un cadre reposant sur des amortisseurs qui éliminent les vibrations qui pourraient être transmises par le sol. Il est constitué essentiellement par un tube d'acier réfractaire enserré dans des briques réfractaires : celles-ci contiennent les résistances chauffantes et sont entourées par un coffrage en cuivre portant le circuit de refroidissement à eau.

### 1.1 - Tube laboratoire.

Ses extrémités sont fermées par des flasques mobiles refroidies par une circulation d'eau. Des joints en plomb assurent l'étanchéité du tube. Ce cylindre comporte quatre fenêtres de visée



optique et un cône permettant le passage des rayons X (Cf. fig. 2). Des disques de silice transparente à faces parallèles reposent sur des joints toriques assurant ainsi une image non déformée des repères de visée et l'étanchéité du four. La fenêtre centrale destinée aux mesures du paramètre cristallin comporte un orifice rectangulaire recouvert d'une feuille de mylar de 125 microns d'épaisseur qui est protégée du rayonnement thermique par une feuille d'aluminium de 0,1mm. L'ouverture de ce cône est de 30 degrés d'arc. Cette flasque centrale est montée sur un joint métalloplastique et refroidie par une circulation d'eau à pression constante.

Il est ainsi possible de maintenir dans le tube laboratoire un vide de l'ordre de  $10^{-2}$  mm de mercure.

L'échantillon est placé dans un coeur de graphite de 1,80m de longueur qui a pour but d'homogénéiser la température à l'intérieur du tube.

### 1.2 - Chauffage. (Cf. fig. 3)

Le chauffage est assuré par trois paires d'enroulements en kanthal indépendants. Les fuites calorifiques par les fenêtres de visée optique et par le cône central sont compensées par des enroulements secondaires. La température de chaque élément chauffant est contrôlée par un thermocouple placé à son voisinage immédiat et est régulée par un système à pyrectrons. La puissance totale utilisable est de 30 KW. Un montage d'autotransformateur permet d'alimenter les enroulements sous tension variable.

### 1.3 - Mesure de la température.

L'isotherme dans le four est contrôlée par un thermocouple unique platine-platine rhodié 10%. On s'assure ainsi que les températures mesurées en différents points de l'échantillon sont comparables. Ce thermocouple se déplace dans une gaine de



silice traversant le four de part en part. Ce tube de silice était placé en contact de l'échantillon de germanium et traversait le coeur de graphite à 2mm de l'échantillon d'aluminium. Les deux soudures froides sont plongées dans deux enceintes calorifugées contenant de la glace fondante préparée à partir d'eau distillée.

Un montage annexe permet d'étalonner le thermocouple avant chaque cycle de chauffage.

#### 1.4 - Atmosphère du four.

Un dispositif de purification d'hélium permet des cycles de chauffage sous atmosphère contrôlée (Cf. fig. 4). Cette installation comprend un four à cuivre chauffé à 350° C suivi d'un tamis moléculaire plongé dans l'azote liquide. Deux circuits montés en parallèle permettent de régénérer l'un pendant que l'autre est en fonctionnement. Pour obtenir une purification efficace, il est nécessaire de limiter le débit de l'installation (de l'ordre de 100 cm<sup>3</sup> par minute). La quantité d'hélium purifié nécessaire étant importante (15 litres environ, correspondant à un temps de production de l'ordre de 3 heures) un réservoir d'une capacité de 30 litres est utilisé en relais. Il permet une mise sous pression du four très rapide après plusieurs rinçages. La pression d'hélium dans le four est maintenue constante pendant toute la durée du cycle de chauffage.

### 2. - Dilatometre optique - Règlages.

#### 2.1 - Description (Cf. fig. 5)

La mesure de la longueur de l'échantillon s'effectue en visant, à l'aide de microscopes, deux repères tracés aux extrémités du barreau.

L'ensemble du dilatomètre est construit sur une plaque solidaire du four et possède une rotation et deux translations indépendantes. La rotation d'axe vertical est assurée par un



roulement à bille : un système de verrouillage permet de fixer la position du dilatomètre après réglage. Deux paires de glissières de précision permettent les translations horizontales de directions perpendiculaires. La translation perpendiculaire à l'axe du four est contrôlée par une vis micrométrique à butée de précision : elle permet la mise au point des microscopes sur la surface de l'échantillon. La translation parallèle à l'axe du four, utilisée pour les mesures de longueur, est commandée par un tambour gradué de 0,2 en 0,2 microns.

Cette plaque mobile porte une barre d'invar par l'intermédiaire de trois tiges filetées. Les microscopes sont fixés sur la tige d'invar. Les supports filetés permettent de faire tourner la barre autour de deux axes horizontaux et d'en modifier la hauteur. Les microscopes étant fixés après réglages solidai-  
rement à la barre d'invar, on peut, à l'aide de ces déplacements, amener l'axe optique des microscopes à passer par les repères tracés sur l'échantillon.

La visée des repères s'effectue au moyen de deux microscopes identiques de grossissement 40 dont la distance frontale a été portée à 24,5 cm grâce à l'emploi de lentilles relais. Un réticule matérialise l'axe optique des microscopes. L'éclairage des repères tracés sur l'échantillon est assuré par l'intermédiaire de petits miroirs-plan solidaires des microscopes ; ceci assure l'éclairage des marques sous une incidence constante et élimine le déplacement d'ombres qui risquerait de modifier l'aspect des repères de longueur.

## 2.2 - Méthode de mesure - Réglages.

La connaissance du coefficient de dilatation macroscopique moyen suppose la connaissance de l'allongement du barreau à la température  $T$  et sa longueur à la température de référence  $T_0$ .



a) Mesure de la longueur initiale du barreau.

La mesure de la distance entre repères de visée est faite au cathétomètre. La verticalité du barreau est vérifiée dans deux plans perpendiculaires. La température du barreau est relevée après chaque mesure de longueur. La distance entre repères à la température de référence, utilisée est la moyenne d'une vingtaine de mesures ramenées à la température de référence en utilisant nos propres mesures de dilatation.

b) Mesure de la dilatation macroscopique.

On mesure la distance  $d(T)$  dont il faut déplacer le banc de visée pour l'amener de la position "microscope gauche visant l'empreinte gauche du barreau" à la position "microscope droit visant le repère droit". La distance entre les deux microscopes  $\ell$  est constante pendant tout le cycle de chauffage. La distance entre marques  $L(T)$  mesurée à la température  $T$  est égale à  $L(T) = \ell + d(T)$  si l'axe sur lequel est mesuré le déplacement du banc est parallèle à la droite joignant les deux repères tracés sur l'échantillon. Les différents réglages du dilatomètre ont pour but de satisfaire à cette condition ; ils s'effectuent en deux étapes.

Positionnement des microscopes par rapport à l'axe  
.....  
de mesure.  
.....

L'un des microscopes est placé perpendiculairement à l'axe du four dans un plan horizontal. On amène alors le second microscope à être parallèle au premier. L'horizontalité du deuxième microscope est vérifiée par vision directe. Le parallélisme entre les deux microscopes dans ce plan horizontal est obtenu à l'aide d'un gabarit. Les deux microscopes étant identiques, on amène, par mesure au pied-à-coulisse, les extrémités des microscopes dans un plan parallèle à la barre d'invar supportant les microscopes. Il résulte de ce premier réglage que la droite définie par les points de vision distincte situés sur l'axe optique des microscopes est parallèle au support d'invar qui, par construction du dilatomètre, est parallèle à l'axe de translation.



Positionnement de l'axe de mesure par rapport à  
.....  
l'échantillon.  
.....

Nous utilisons, pour ce réglage, la faible profondeur de champ des microscopes : la limite supérieure de celle-ci est estimée expérimentalement à 400 microns. En agissant sur la rotation du dilatomètre et sur la translation perpendiculaire à l'axe de l'échantillon, on amène les microscopes à être simultanément au point sur les deux repères optiques du barreau. L'axe sur lequel sont mesurés les allongements est alors parallèle à l'axe de l'échantillon, aux erreurs de réglage près.

### 3. - Dilatomètre à rayons X.

Les mesures de variation relative du paramètre cristallin sont effectuées en suivant, par enregistrement photographique, l'évolution de l'angle de Bragg en fonction de la température pour une réflexion sélective convenable de l'échantillon monocristallin.

#### 3.1 - Description.

Le plateau P supporte la source S de rayons X et la plaque porte-film F. Le plateau est mobile autour d'un axe vertical et un jeu de glissières permet deux mouvements de translation : l'un parallèle, l'autre perpendiculaire à l'axe du four (Cf. fig. 6). La position de l'ensemble du dilatomètre à rayons X peut être bloquée dans une position fixe par rapport au four de chauffage. Les translations du plateau sont déterminées par une vis micrométrique s'appuyant sur une butée. Le plateau est maintenu par des ressorts de rappel. Une barre métallique, qui peut être fixée, porte une came sur laquelle un ressort de rappel plaque une butée solidaire du plateau mobile P. La rotation du plateau peut ainsi être fixée dans une position quelconque. La came, entraînée par un moteur, permet de faire osciller le plateau autour de sa position moyenne avec une période de deux minutes et une amplitude



de 40 minutes d'arc. Un comparateur fixe repère la position du plateau. On peut ainsi placer le rayon incident, qui est solidaire du plateau, en position de réflexion sélective.

Un système de glissières, monté sur le plateau P, permet de faire subir à la source de rayons X des translations dans trois directions perpendiculaires. La source peut également tourner autour de deux axes de rotation, l'un horizontal, l'autre vertical (Cf. fig. 7). Le faisceau de rayons X incident est limité par une série de trois diaphragmes rectangulaires solidaires de la source : les deux premières fentes limitent le faisceau, la troisième limite la diffraction. La divergence du faisceau incident est ainsi réglable. Deux conduits à vide placés sur la trajectoire des faisceaux incident et réfléchi sont destinés à limiter l'absorption des rayons X par l'atmosphère.

La plaque porte-film est percée de deux séries de trous de 1mm de diamètre destinés à l'impression du film par un faisceau parallèle de lumière monochromatique. Ces repères permettront d'orienter le film, de posséder un repère fixe par rapport à la source et de vérifier la contraction du film au développement. La direction de la plaque porte-film par rapport à celle du rayon incident est réglable. La distance film-échantillon est de l'ordre de 70cm.

Un compteur de Geiger-Muller escamotable, relié à une chaîne de comptage, est utilisé dans la recherche de la réflexion sélective.

### 3.2 - Règlages.

Le schéma de mesure (Cf. fig. 9) montre que l'angle de Bragg  $\theta$  est lié à la position de la raie X sur le film par la relation :

$$\pi - 2\theta = \frac{\pi}{2} - \varphi + \operatorname{Arctg} \frac{X-b}{h}$$

où  $\varphi$  est l'angle entre faisceau incident et plan du film.



X la distance entre la raie et un repère fixe T<sub>1</sub> par rapport à la source

b la distance entre ce repère T<sub>1</sub> et la trace de la normale menée du point d'impact du faisceau X au plan du film

h la distance entre face de l'échantillon et film

$\varphi$  est constant, la plaque porte-film et la source étant solidaires du même plateau P. Mais les paramètres b et h ne seront constants, quel que soit  $\varphi$ , qu'à la condition que le point d'impact du faisceau X sur l'échantillon soit un point fixe par rapport au plateau mobile. Les paramètres b et h ne seront donc constants que si la rotation du plateau s'effectue autour d'un axe situé dans le plan cristallographique sur lequel se réfléchissent les rayons X. D'autre part la raie X sur le film est repérée sur une direction fixe qui est la droite joignant les repères T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> de la figure 9. Il est donc nécessaire que la réflexion X s'effectue dans un plan fixe. Il résulte de ces deux conditions que le plan de réflexion doit être perpendiculaire à l'axe de rotation du plateau et que celui-ci doit être situé dans le plan cristallographique sur lequel se réfléchissent les rayons X.

a) Détermination du plan de réflexion.

L'axe de rotation du plateau mobile étant vertical, la méthode de mesure suppose que le plan de réflexion soit horizontal. Ce réglage s'effectue en deux temps.

Le rayon incident est amené dans un plan horizontal par visée des diaphragmes au cathétomètre. La rotation du goniomètre portant la source de rayons X autour de son axe horizontal permet de placer l'axe du faisceau dans un plan horizontal. En agissant sur sa translation verticale, l'axe du faisceau incident est alors amené dans le plan horizontal défini par la direction dans laquelle sera repérée la position de la raie X. Cette direc-



tion est matérialisée par deux trous percés dans la plaque porte-film. L'horizontalité de cette direction a été vérifiée au préalable à l'aide du cathétomètre.

La normale au plan cristallographique est amenée dans un plan horizontal par rotation du cristal autour de l'axe du four. On vérifie que la trace du rayon réfléchi sur le plan du film est symétrique par rapport à la trace du plan de réflexion.

A l'issue de ce réglage, le plan de travail est défini et demeurera invariant par rotation du plateau mobile autour de son axe vertical.

b) Position de l'axe de rotation du plateau.

Cette seconde partie du réglage du dilatomètre est destinée à placer l'axe de rotation du plateau mobile dans le plan cristallographique de réflexion.

Règlage de la direction de l'incident.  
.....

On matérialise l'axe de rotation du plateau par une fente très fine tracée par une lame de rasoir dans une plaquette de plomb. Cette plaquette est montée sur une tête goniométrique fixée sur le plateau mobile. La fente est visée à l'aide d'une lunette : par approximations successives, on réussit à faire coïncider la fente et l'axe de rotation. En tournant la source de rayons X autour de son axe vertical, on fait alors passer le rayon X incident par l'axe de rotation. Cette vérification se fait en plaçant un film derrière la plaquette de plomb.

Règlage de la distance source-échantillon.  
.....

Ce réglage utilise un gabarit dont l'extrémité porte un clinquant faisant office de contact électrique. La pointe du gabarit et le clinquant sont les extrémités d'un circuit électrique comprenant une pile et un ampèremètre. Ce gabarit est monté sur un support solidaire du plateau mobile ; une vis



micrométrique permet de déplacer la pointe du gabarit par rapport au plateau mobile. On repère tout d'abord la position de l'axe de rotation du plateau matérialisé par la fente. Le clinquant étant en contact avec la plaquette portant la fente, on approche l'extrémité du gabarit jusqu'à ce que le contact électrique soit établi. L'axe de rotation du plateau est alors matérialisé par l'extrémité du gabarit. On repousse alors le plateau mobile jusqu'à ce que le contact électrique s'établisse par l'intermédiaire de l'échantillon. L'axe de rotation du plateau, matérialisé par l'extrémité du gabarit, passe alors par la face de l'échantillon.

Après ces réglages, le point d'impact des rayons X incidents est un point fixe du plateau mobile.

#### Position de la plaque porte-film. .....

L'analyse des incertitudes montre que l'on a intérêt à placer la plaque porte-film perpendiculairement au rayon réfléchi. Un dispositif optique d'autocollimation permet de satisfaire à cette condition pour une position intermédiaire du rayon réfléchi.

#### Position du plateau mobile. .....

Le cône central du four livrant passage aux rayons incident et réfléchi doit être utilisé au mieux lorsque la normale au plan cristallographique n'est pas confondue avec l'axe du cône. Une butée micrométrique commande le déplacement du plateau parallèlement au four. En mesurant l'intensité réfléchie, on repère les positions limites du plateau telles que le rayon incident puis le rayon réfléchi soient interceptés par le cône d'entrée. On fixe ce plateau dans la position moyenne.

#### Divergence du faisceau X incident. .....

L'ouverture des diaphragmes est mesurée à l'aide de cales. Une largeur de 190 microns pour la 1ère fente et de



350 microns pour la 2ème conduit à une divergence maximum du faisceau de 6,5 minutes d'arc.

#### 4. - Mise en œuvre d'une mesure.

L'établissement d'un point expérimental des courbes de dilatation macroscopique ou de dilatation du paramètre cristallin comporte tout d'abord une montée en température. Une élévation de température de 30° C nécessite un temps de chauffage de l'ordre de 7 à 10 heures. L'isotherme dans le four est obtenue par action sur les régulations de température des enroulements chauffants et sur les tensions d'alimentation des enroulements secondaires. Une bonne connaissance des réactions du four à ces différents réglages permet d'obtenir une isotherme dans le four au bout d'un temps de l'ordre de 1 à 3 heures. Avant les mesures, on vérifie l'amplitude des écarts en relevant la température de l'échantillon de centimètre en centimètre. Pendant toute la durée des mesures, le palier est surveillé en relevant la température aux points caractéristiques de la courbe température-position dans le four. La température retenue est obtenue par la méthode des trapèzes. Une vingtaine de visées des deux repères faites par deux ou trois observateurs fournissent un point de la courbe de dilatation macroscopique.

La dilatation du paramètre cristallin est mesurée à partir de 4 clichés de rayons X. On place tout d'abord la came commandant l'oscillation du plateau en position médiane. Le rayon incident est alors placé en position de réflexion sélective à l'aide du compteur de Geiger-Müller. L'oscillation régulière du plateau porte-source pendant toute la durée des poses pallie les incidences d'un réglage imparfait. Le temps de pose d'un cliché varie de 15 à 30 minutes selon la température.



## 5 - Méthode de mesure - Incertitude.

### 5.1 - Incertitude sur la dilatation macroscopique.

Si  $L(T)$  et  $\ell$  désignent respectivement la longueur du barreau à la température  $T$  et la distance entre microscopes supposée constante,  $d(T)$  est la mesure du déplacement du banc de mesure (Cf. fig. 10). On aura :  $L(T) = \ell + d(T)$

Le coefficient de dilatation moyen entre la température de référence  $T_0$  et la température  $T$  est alors donné par :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L(T) - L(T_0)}{L(T_0)} = \frac{d(T) - d(T_0)}{L_0}$$

Les erreurs sur la détermination du coefficient macroscopique ont pour sources principales :

- écart entre mesures effectuées par des observateurs différents
- erreur de visée des repères du barreau
- erreur de mesure de la longueur  $L_0$  du barreau à la température de référence
- erreur de réglage du banc de mesure
- erreur due à la variation de distance des microscopes
- migration des repères de visée.

#### 5.1.1 - Erreurs de mesure.

Les mesures de  $d(T)$ ,  $d(T_0)$  et  $L_0$  sont indépendantes, donc :

$$\delta \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) = \frac{\delta d(T) + \delta d(T_0)}{L_0} + \frac{d(T) - d(T_0)}{L_0^2} \delta L_0$$

Les différents termes composant l'erreur sur le coefficient de dilatation ne sont pas de même nature. Le premier est aléatoire alors que les deux suivants représentent des erreurs systématiques, constantes ou proportionnelles au coefficient de dilatation.



5.1.1.1 - La mesure de  $L_0$  est faite au cathétomètre.

L'incertitude sur  $L_0$  comprend :

- l'imprécision de la graduation de la règle donnée par le constructeur égale à  $16\mu + \frac{L_0}{50} = 26\mu$ .
- l'erreur de lecture, l'erreur due à l'horizontalité imparfaite de la lunette de visée. Ces erreurs sont estimées globalement à partir de 22 mesures de longueurs. L'utilisation de la moyenne conduit à une estimation de l'erreur de l'ordre de  $10\mu$ .
- l'erreur due au parallélisme imparfait de l'axe du cathétomètre et de celui du barreau. La longueur mesurée est alors égale à  $L_0 / \cos(\xi / L_0)$  si  $\xi / L_0$  représente l'angle entre ces deux directions. La verticalité du barreau est vérifiée au cathétomètre. On peut donc raisonnablement estimer que  $\xi$  est inférieur à 0,5mm, ce qui conduit à une erreur de  $3\mu$ .

L'erreur globale sur  $L_0$  serait donc de l'ordre de  $40\mu$ . L'erreur systématique sur  $\Delta L / L_0$  au point de fusion serait de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{-6}$  dans le cas de l'aluminium et de  $0,5 \cdot 10^{-6}$  dans le cas du germanium.

5.1.1.2 - La visée des marques est la mesure qui fournit la part la plus importante de l'imprécision totale sur  $\Delta L / L_0$ .

Pour chaque palier de température on calcule la moyenne  $m_i(T)$  des dix mesures effectuées par le  $i^{\text{ème}}$  observateur. Deux observateurs au moins participent aux mesures à une température donnée. On étudie alors la distribution des différences  $d_{ij}(T) = m_i(T) - m_j(T)$ . Généralement les observateurs de rang  $i$  et  $j$  ont été associés lors de 5 à 8 paliers de mesure. On remarque qu'il existe des écarts systématiques entre ces moyennes  $m_i(T)$ , différences qui, pour deux observateurs donnés, gardent un signe et un ordre de grandeur constant. Cet écart systématique peut s'expliquer par l'aspect des repères. En effet, la marque visée sur le barreau est l'arête séparant une zone sombre d'une zone éclairée (Cf. fig. 11).



Nous sommes ainsi amenés à corriger les mesures brutes. On calcule la moyenne  $d_{ij}$  des différences  $d_{i,j}(T)$  pour deux observateurs donnés. Ces valeurs de  $d_{ij}$  observées lors des mesures sur le germanium sont portées dans le tableau I.

TABLEAU I

Valeur de  $d_{ij}$  en microns

| <div>observateur<br/>i</div> <div>observateur<br/>j</div> | 1 | 2   | 3   | 4   | 5    |
|-----------------------------------------------------------|---|-----|-----|-----|------|
| 1                                                         | 0 | 1,3 | 1,8 | 5,1 | 4,8  |
| 2                                                         |   | 0   | 1,0 |     |      |
| 3                                                         |   |     | 0   | 4,2 | 3,8  |
| 4                                                         |   |     |     | 0   | -1,5 |
| 5                                                         |   |     |     |     | 0    |

On remarque, sur le tableau I, que les cinq observateurs peuvent se classer en deux groupes, le premier comprenant les observateurs 1, 2 et 3, le second se composant des deux autres observateurs. Les mesures à l'intérieur de chaque groupe sont cohérentes. Cependant, entre ces deux groupes, apparaît un écart moyen de  $4,9 \mu$  (cet écart est calculé à partir des valeurs de  $d_{ij}(T)$  et non sur celle de  $d_{ij}$  porté dans le tableau I). Nous avons donc corrigé les mesures du second groupe d'observateurs de  $4,9$  microns. Notons que cette différence n'apparaissait pas lors des mesures ~~sur~~ l'aluminium.



Après correction des mesures, on a tracé l'histogramme des valeurs de  $d_{ij}(T)$  qui représentent la somme de l'erreur faite par l'observateur i et de l'erreur faite par l'observateur j (Cf. fig. 12). On peut donc estimer l'erreur de visée à  $\pm 3$  microns par ce traitement. Cette estimation fait intervenir l'erreur de visée propre plus l'erreur qui peut être due au changement de repère visé par un observateur.

L'erreur propre de visée peut être estimée en analysant la dispersion des mesures d'un observateur pour un palier de température donné. L'écart entre valeurs extrêmes enregistré est de l'ordre de 10 à 15  $\mu$ , ce qui correspond à une erreur sur la moyenne  $m_i(T)$  de l'ordre de  $\pm 2,5 \mu$ .

Ces deux estimations de l'erreur sont du même ordre de grandeur. Il en résulte que vraisemblablement l'erreur de visée propre entre pour une part prépondérante dans l'erreur sur les mesures d'allongement. L'erreur résultante sur les valeurs du coefficient de dilatation moyen serait de l'ordre de  $\pm 6.10^{-6} = \frac{\delta d(T)}{L_0}$ .

5.1.1.3 -  $d(T_0)$  est calculé par ajustement utilisant une cinquantaine de mesures de  $d(T)$  : il en résulte que l'erreur sur  $d(T_0)$  est de l'ordre de  $\pm 10^{-6}$  (Cf. Ch. 3.1)

## 5.1.2 - Erreur de réglage.

### 5.1.2.1 - Erreur de réglage du banc de mesure. (Cf. fig. 13)

Si  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta$  désignent respectivement l'angle de la direction de mesure avec les microscopes et avec la face de l'échantillon, l'erreur sur la mesure de l'allongement  $d(T)$  sera donnée par :

$$d(T) = \left[ \frac{\sin(\alpha_2 + \beta)}{\sin \alpha_2} - 1 \right] \times [L(T) - \ell]$$



$$\text{avec} \quad \sin \beta = \frac{d_2}{L_2} \sin \alpha_2 = \frac{d_1 \sin \alpha_1}{L_1} = \frac{\delta d \sin \alpha}{1}$$

où en développant l'expression de  $\delta d(T)$  au premier ordre

$$\delta d(T) = \frac{\beta^2}{2} d(T) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sin \alpha \delta d + d \delta \sin \alpha}{\rho} \right]^2 d(T)$$

L'incertitude sur  $d$  provient de :

- positionnement des microscopes au pied-à-coulisse (1mm)
- profondeur de champ des microscopes (0,5 mm)

Le parallélisme des microscopes est obtenu par mesure au gabarit en deux points distants de 400mm, d'où il résulte que  $\delta \alpha \sim \frac{1}{400}$  radian. D'autre part le premier microscope est réglé à l'œil : on estime qu'il ne s'écarte pas de plus de 1/10 radian de la normale à l'axe du four. Il en résulte que l'écart maximum au point de fusion entraîné par le réglage imparfait du banc de mesure est de l'ordre de :

- 0,2 microns dans le cas de l'aluminium ( $d(T_f) \sim 1$  mm)
- 0,1 microns dans le cas du germanium ( $d(T_f) \sim 3$  mm)

#### 5.1.2.2 - Déplacement des microscopes.

La température de la salle n'est pas constante, elle peut varier de quelques degrés pendant le cycle de chauffage. Cependant la dilatation de la barre d'invar supportant les microscopes reste faible. L'erreur sur  $\Delta L/L_0$  résultante serait de l'ordre de  $0,1 \cdot 10^{-5}$ . Notons qu'un déplacement accidentel des microscopes conduit à un décalage systématique mais constant sur la valeur mesurée de  $d(T)$ . Ce décalage peut être calculé (Cf. Chap. 3.1) et n'introduit pas d'erreur supplémentaire sur la détermination de  $\Delta L/L_0$ .



### 5.1.2.3 - Migration des repères de visée.

Des recuits sur de petits échantillons montrent la stabilité des marques. Le recuit de l'échantillon définitif précédant le cycle de mesure confirme cette stabilité.

### 5.1.3 - Conclusion.

L'incertitude sur la mesure du coefficient moyen de dilatation macroscopique comprend donc une erreur aléatoire de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-6}$  et une erreur systématique proportionnelle à l'allongement de l'ordre de 0,2 à  $0,3 \cdot 10^{-5}$  au point de fusion.

La détermination de  $\Delta L/L_0$  à l'aide de ce dilatomètre se fait donc à mieux que  $\pm 10^{-5}$ .

## 5.2 - Incertainitude sur la dilatation du paramètre cristallin.

L'application directe de la relation reliant l'angle de Bragg  $\Theta$  à l'abscisse X de la raie sur le film et aux paramètres géométriques de la réflexion  $\bar{p}$  ( $\varphi, b, h$ ) suppose d'une part la connaissance du vecteur  $\bar{p}$  et d'autre part exige que la position observée de la raie X soit effectivement la position qui devrait être la sienne si toutes les conditions d'application de la formule 1 sont remplies (Cf. fig. 9 et Chap. 2, 3.2). La différentiation de la relation 1  $\pi - 2\theta = \frac{\pi}{2} - \varphi + \text{Arctg} \frac{X(T) - b}{h}$  conduit à la formule d'erreur

$$2\Delta\theta = \Delta\varphi + \frac{1}{h^2 + (X-b)^2} [h(\Delta X + \Delta b) + (X(T) - b) \Delta h]$$

Si les mesures de  $\varphi, b, h$  et X sont indépendantes.

Le calcul du coefficient de dilatation du paramètre cristallin se fait par application de la loi de Bragg.



### 5.2.1 - Mesure de $X(T)$ .

#### 5.2.1.1 - Ecart entre position observée et position théorique de la raie X.

##### . Horizontalité du plan de réflexion.

Si la normale au plan cristallographique de réflexion n'est pas contenue par le plan perpendiculaire à l'axe de rotation du plateau mobile, la réflexion s'effectuera dans un plan variable (Cf. fig. 14). On trouvera en annexe I l'étude de la réflexion dans le cas où l'échantillon n'est pas parfaitement positionné.

Le calcul est conduit dans un système d'axe lié au rayon incident supposé perpendiculaire à l'axe de rotation. On compare la position du rayon réfléchi dans le plan défini par l'incident et la normale au plan cristallographique à sa position lorsque la réflexion a lieu dans le plan déterminé par l'incident et la direction de repérage de la raie X. Le calcul ainsi mené montre que le décalage  $d_r$  est lié à l'angle de Bragg  $\theta$  à la distance échantillon-film  $h$  et au déplacement vertical du rayon réfléchi  $\Delta_3$  par la relation :

$$d_r = - \cotg 2\theta \frac{\Delta_3^2}{2h} = - \cotg 2\theta \left( \frac{\alpha_r}{2} \right)^2 \times h$$

où  $\alpha_r$  désigne le déplacement angulaire du rayon réfléchi.

Le calcul du décalage dû au réglage imparfait du rayon incident est identique. Si  $\alpha_i$  désigne l'écart angulaire entre le rayon incident et sa projection sur le plan perpendiculaire à l'axe de rotation du plateau, le décalage global  $d_1$  sera égal à :

$$d_1 = - \frac{h}{2} \cotg 2\theta [\alpha_r^2 + \alpha_i^2]$$

La majoration de  $d_1$ , en supposant l'axe de rotation vertical, est de l'ordre de 10 microns.



. Position de l'axe de rotation.

La figure 15 montre que si l'axe de rotation se trouve à une distance  $\delta$  de la face de l'échantillon, le déplacement de la raie X sera égal à :

$$d_2 = 2 \delta \cdot \frac{\cos \theta}{\cos(2\theta - \varphi)} = \frac{\delta \sin 2\theta}{\sin \theta \cdot \cos(2\theta - \varphi)}$$

Il résulte des valeurs numériques de  $\theta$  et  $\varphi$  que ce décalage  $d_2$  sera de l'ordre de grandeur de  $\delta$  et peut donc être relativement important.

Notons que ces déplacements de la raie apparaissent comme des erreurs systématiques. La variation peu importante de  $\theta$  avec la température entraîne que ces erreurs seront presque constantes au cours du cycle de chauffage.

#### 5.2.1.2 - Erreur de lecture du cliché de rayons X. .....

##### Mesure

La figure 8 représente le schéma de mesure de la distance X entre la raie et le repère optique  $T_1$  qui est un point fixe du plateau mobile (Cf. fig. 9).

Une lunette permet de viser une plaque de verre graduée de 200 en 200 microns sur laquelle est plaqué le film. Un pinceau lumineux traverse le film et tombe sur une cellule photo-électrique reliée à un galvanomètre. Nous pouvons ainsi tracer les courbes "intensité transmise" en fonction de la position du film. Les deux parties de cette courbe se déduisent l'une de l'autre par une affinité d'axe oblique et de rapport -1. La détermination de l'axe fournit ainsi la position du maximum de noircissement du cliché.

On mesure également à l'aide de ce dispositif la distance entre les deux repères  $T_1$  et  $T_2$ , ce qui permet de contrôler la contraction du film au développement. La mesure de X est alors corrigée en te-



nant compte d'une contraction uniforme du film.

### Erreur de lecture.

L'erreur de lecture peut être estimée par les dépouillements successifs d'un même cliché qui font apparaître un écart inférieur à 70 microns. D'autre part, à chaque température, 4 clichés de rayons X sont posés. L'écart entre valeurs extrêmes de  $X$  est de l'ordre de 120 microns correspondant à un écart entre valeur du coefficient moyen de dilatation du paramètre cristallin de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5}$ .

### 5.2.2 - Influence des paramètres géométriques de la réflexion.

Les méthodes optiques ou de relevé graphique direct plus facile à mettre en œuvre se révèlent trop peu précises pour la détermination de la géométrie du dilatomètre à rayons X. Le tableau II montre la correspondance entre incertitude sur les paramètres géométriques, sur l'angle de Bragg et sur le coefficient de dilatation. Ces valeurs dérivent des données du germanium ; cependant l'ordre de grandeur est conservé dans le cas d'autres éléments.

TABEAU II

|           | Incert. sur $\bar{p}$ | Incert. sur $\Theta$ | Incert. sur $\Delta a/a_0$ |
|-----------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| $\Phi$    | $10^{-2}$ rad = 33'   | $5 \cdot 10^{-3}$    | $135 \cdot 10^{-5}$        |
| $a$       | 1 mm                  | $0.7 \cdot 10^{-3}$  | $19 \cdot 10^{-5}$         |
| $\lambda$ | 1 mm                  | $0.1 \cdot 10^{-3}$  | $3 \cdot 10^{-5}$          |
| $X$       | 0,1 mm                | $0.7 \cdot 10^{-4}$  | $2 \cdot 10^{-5}$          |



L'utilisation directe des valeurs mesurées est donc impossible si nous désirons obtenir le coefficient de dilatation du paramètre cristallin avec une précision comparable à celle de la détermination de  $\Delta L/L_0$ . Cependant les erreurs introduites par la mesure des paramètres géométriques de la réflexion sont systématiques. La valeur maximum de  $(X(T) - b)^2$  restant faible par rapport à celle de  $h^2$ , cette erreur systématique présentera au premier ordre une variation linéaire en fonction de  $X(T)$ . Il sera alors possible d'éliminer cette erreur en comparant la courbe de dilatation macroscopique et la courbe de dilatation du paramètre dans une plage de température où elles doivent être identiques. On calculera donc les paramètres géométriques qui ajustent au mieux ces deux courbes de dilatation lorsque la concentration de défauts est négligeable face aux incertitudes de mesure. Cette méthode permettra d'atteindre la précision souhaitée sur la détermination de  $\Delta a/a_0$  à haute température. Ce problème est résolu au chapitre 3.2.

### 5.3 - Incertainitude sur la mesure de la température.

Les mesures de dilatation macroscopique et du paramètre cristallin étant effectuées en deux cycles de chauffage distincts, la mesure de la température revêt une importance particulière. Cette erreur dans la détermination de la température peut être due, ou à une différence de température entre le point de mesure et l'échantillon, ou à l'étalonnage imparfait du thermocouple.

La mesure de la température introduit une incertitude supplémentaire sur chacune des courbes de dilatation. On affecte ainsi à la température mesurée  $T_m$  la valeur du coefficient de dilatation mesurée à la température vraie  $T_v$ . L'écart entre ces deux températures  $\varepsilon = (T_m - T_v)$  introduit une incertitude sur le coefficient de dilatation de l'ordre de :

$3 \cdot 10^{-5} \varepsilon$  dans le cas de l'aluminium  
et de  $10^{-5} \varepsilon$  dans le cas du germanium



On limite cette incertitude en définissant les paliers de température à  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  (cas de l'aluminium) et en utilisant une méthode des trapèzes pour la mesure de la température. D'autre part un écart  $dT$  entre températures vraies auxquelles ont été effectuées les mesures macroscopiques ( $T_v$ ) et du paramètre cristallin ( $T_v + dT$ ) équivaut à l'introduction d'une concentration supplémentaire de défauts fictifs. Si la température mesurée lors des mesures macroscopiques est  $T_m$ , on affectera à la concentration de défauts  $c$  la valeur

$$\frac{\Delta N}{N}(T_m) = 3 \left[ \frac{L(T_v)}{L_0} - \frac{a(T_v + dT)}{a_0} \right]$$

$$\frac{\Delta N}{N}(T_m) = c(T_m) - \frac{E_f}{kT_m^2} c(T_m) \times \xi - 3 \frac{\partial(\frac{a}{a_0})}{\partial T}(T_m) \times dT$$

L'utilisation des données numériques de l'aluminium conduit à l'expression suivante de l'erreur au point de fusion :  $10^{-5}(0,7 \xi + 9 dT)$ . Le premier terme qui représente la variation de concentration de défauts est donc négligeable devant le second exprimant la dilatation de l'échantillon. L'erreur sur la concentration de défauts au point de fusion du germanium serait de l'ordre de  $3.10^{-5} dT$ .

On remarque donc que la mesure de la température a une influence différente sur la précision des courbes de dilatation et sur celle de la concentration de défauts, l'incertitude sur les coefficients de dilatation, résulte de l'écart absolu de température alors que l'erreur sur la concentration n'implique qu'un écart relatif.

### 5.3.1 - Erreur d'étalonnage du thermocouple.

Avant chaque cycle de chauffage, le thermocouple est étalonné à la température de fusion du zinc ( $419,5^\circ\text{C}$ ) et la correction apportée est uniforme. L'erreur sur les courbes  $\frac{\Delta L}{L_0}$  et  $\frac{\Delta a}{a}(T)$  résulte donc des variations, autour de cette correc-



tion, de l'écart entre tension aux bornes du thermocouple et tension lue dans la table de conversion pour une même température. Une amplitude de  $0,5^{\circ}\text{C}$  conduirait à une erreur sur la valeur des coefficients de dilatation de  $1,5 \cdot 10^{-5}$  (cas de l'aluminium) et de  $5 \cdot 10^{-6}$  (cas du germanium).

Cependant le même thermocouple est utilisé pour toutes les séries de mesures. L'incidence de l'étalonnage imparfait du thermocouple sur la concentration de défauts, si l'on suppose que les courbes (tension lue sur la table en fonction de la tension observée) restent parallèles, est un effet du second ordre.

L'erreur sur la concentration résultera essentiellement de l'évolution du thermocouple au cours d'un cycle de chauffage. Les étalonnages du thermocouple après chaque montée en température montre que cette évolution est de l'ordre de  $0,1^{\circ}\text{C}$  pour des températures maximum atteintes de  $650^{\circ}\text{C}$  et de  $0,3^{\circ}\text{C}$  pour des températures de  $930^{\circ}\text{C}$ . Ces valeurs conduisent à des incertitudes au point de fusion de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-6}$ .

#### 5.3.2 - Erreur due à la position du thermocouple.

L'isotherme dans le four est améliorée par la conduction calorifique relativement bonne du coeur de graphite et par les enroulements de chauffage secondaires qui compensent les fuites calorifiques par les fenêtres de mesure. D'autre part la gaine de silice contenant le thermocouple est placée aussi près que possible de l'échantillon. L'utilisation de la méthode des trapèzes associée à la définition des paliers de températures limite cet écart de température entre thermocouple et échantillon.

Mais si la compensation imparfaite des fuites calorifiques par les fenêtres de mesure n'affecte que très peu la température moyenne du barreau, elle risque en revanche de provoquer un refroidissement de la surface au point d'impact des rayons X. On a effectivement observé une température au niveau de la fe-



nêtre X inférieure à la température moyenne du barreau, dans le cas des mesures effectuées sous atmosphère d'hélium. Cet écart n'est pas observé lors des mesures sous vide. Ce refroidissement est dû à la convection du gaz dans le cône d'entrée des rayons X : nous avons fractionné ce cône par des plaques de silice ne laissant que le passage du faisceau de rayons X, ce qui a limité le refroidissement du centre du barreau. De plus, la gaine de silice est placée dans les mêmes conditions que la face du barreau, ce qui devrait nous assurer que l'on mesure effectivement la température de la face pendant le temps de pose des clichés de rayons X.

#### 5.4 - Conclusion.

Les incertitudes sur les valeurs mesurées des coefficients de dilatation et de la concentration de défauts peuvent se classer en deux groupes :

- d'une part des erreurs aléatoires : celles-ci résultent essentiellement des mesures (visée des repères de dilatation macroscopique, lecture des clichés de rayons X). Elles sont atteintes par l'étude de la dispersion des résultats de mesure à une température donnée. Elles sont de l'ordre de  $\pm 6.10^{-6}$  pour la dilatation macroscopique et de  $\pm 10^{-5}$  sur les mesures de  $\Delta a/a_0$ .

A ce type d'erreur se rattache l'erreur due à l'étalonnage du thermocouple qui est vraisemblablement du même ordre de grandeur. Quant à l'erreur aléatoire sur la différence  $(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a_0})$  elle ne résulte que des erreurs de mesure de chacun des termes. Les incertitudes introduites par le thermocouple se compensent et l'erreur aléatoire résultante est de l'ordre de  $\pm 2.10^{-5}$ .

- d'autre part des erreurs systématiques : elles comprennent essentiellement les erreurs de réglage, l'écart possible entre température de la face du barreau et température au point de mesure, et l'erreur dérivant de l'utilisation des paramètres géométriques de la réflexion X. Mais toutes ces er-



reurs gardent un signe constant et nous en connaissons la forme à un facteur de proportionnalité près. Ce type d'erreur n'a qu'une incidence faible sur le coefficient de dilatation macroscopique  $0,1$  à  $0,3 \cdot 10^{-5}$  au point de fusion. En revanche, elles risquent d'avoir une influence importante sur le coefficient de dilatation du paramètre cristallin si nous utilisons les valeurs mesurées des paramètres géométriques. Cependant le calcul de ces paramètres géométriques (Cf. Chap. 3.2) permettra d'éliminer la partie principale de ces erreurs.



C H A P I T R E . . . . . III

## EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.



Les mesures effectuées nous fournissent d'une part le coefficient de dilatation macroscopique  $\Delta L/L_0$  avec une bonne précision et d'autre part la valeur de X qui repère la position des rayons X réfléchis. Ces valeurs de X, par l'intermédiaire des paramètres géométriques  $\bar{p}$  ( $\varphi$ , b, h) de la réflexion X nous permettront de déterminer les valeurs de  $\Delta a/a_0$  et de  $\frac{\Delta N}{N} = 3(\Delta L/L_0 - \Delta a/a_0)$ . Le problème consiste donc à déterminer le vecteur  $\bar{p}$  qui conduira aux valeurs de  $\Delta N/N$  les plus proches possible des valeurs exactes. Par les mesures de dilatation macroscopique nous connaissons la courbe de dilatation du paramètre cristallin dans une plage de température où la concentration de défauts est négligeable. Nous déterminons donc le vecteur  $\bar{p}$  qui rend le mieux compte des valeurs de X observées à basse température. Celles-ci sont entachées d'erreurs systématiques qui influenceront sur les composantes calculées du vecteur  $\bar{p}$ . L'utilisation du vecteur  $\bar{p}$ , ainsi calculé, pour la détermination de  $\Delta a/a_0$  au point de fusion, corrigera les valeurs du coefficient de dilatation de la part d'erreurs systématiques apparaissant déjà dans la plage de température utilisée pour le calcul du vecteur  $\bar{p}$ .

### 3.1 - Détermination de la courbe de dilatation macroscopique.

Cette méthode d'exploitation des résultats expérimentaux suppose la connaissance précise de la courbe de dilatation. L'étude des techniques de régression montre que, si la distribution des mesures autour de la valeur exacte est normale et si la dispersion est constante, la courbe la plus probable est la courbe des moindres carrés. L'incertitude des mesures s'obtient en étudiant la distribution des valeurs mesurées autour des valeurs estimées par la courbe des moindres carrés : cette estimation de



l'incertitude tient compte des erreurs de mesure de la dilatation et des erreurs de température ; on atteint ainsi l'erreur globale sur la courbe de dilatation.

Cette technique est appliquée aux mesures brutes  $d(T)$  de dilatation. Le réglage de la distance  $\ell$  entre microscopes n'étant pas reproductible, nous avons tenu compte d'une variation  $\delta$  constante entre deux cycles de mesure, afin de faire intervenir dans un ajustement polynomial unique toutes les mesures de dilatation. La valeur de  $d(T_0)$ , dilatation brute à la température de référence, est calculée à l'aide de l'ajustement polynomial. Un programme Fortran IV commande le calcul des coefficients des polynômes  $d(T)$  et  $\frac{\Delta L}{L_0} = (d(T) - d(T_0))/L_0$ , le calcul de  $\Delta L/L_0$  pour les températures de mesure et des températures échelonnées de 50 ou 50° C ainsi que l'estimation de l'erreur de mesure (Cf. An. IV)

L'utilisation du polynôme d'ajustement calculé à partir d'une cinquantaine de points expérimentaux revient à réduire l'incertitude sur le coefficient dans un rapport de 4 à 5.

L'hypothèse de constance de la dispersion est raisonnable, toutes les visées s'effectuant dans des conditions identiques. Quant à la distribution des mesures, elle sera vraisemblablement normale dans tous les cas où le repère visé présente une symétrie. Cette hypothèse est cependant vérifiée

### 3.2 - Détermination de la courbe de dilatation du paramètre cristallin.

La précision insuffisante des mesures directes des paramètres géométriques du dilatomètre à rayons X impose le calcul des composantes  $\varphi_{b,h}$  du vecteur  $\bar{p}$ . L'utilisation de cette détermination de  $\bar{p}$  à la température de fusion posera le



problème de la validité de l'extrapolation. Enfin, on se demandera comment cette méthode, appliquée à des mesures qui risquent d'être entachées d'erreurs systématiques, agit sur celles-ci.

### 3.2.1 - Hypothèses - Notations.

#### 3.2.1.1 - Notations.

- L'indice 0 sera réservé aux valeurs vraies, l'indice courant n sera affecté aux mesures effectuées à la température  $T_n$  ; n variera de 1 à N.
- les lettres majuscules désigneront les variables et la lettre minuscule correspondante une mesure particulière de cette variable. On notera cependant les températures  $T_n$  ;  $t_n$  désignera une fluctuation normale réduite.
- $\bar{p}_a$  et  $\bar{p}$  et  $\bar{p}_0$  sont respectivement les vecteurs dont les composantes sont les paramètres géométriques mesurés, ajustés et vrais. Si  $\theta$  désigne l'angle de Bragg, l'angle  $(\pi - 2\theta)$  est une fonction f de  $\bar{p}_0$  et X telle que  $f(\bar{p}_0, X) = \frac{\pi}{2} - \varphi_0 + \text{Arctg} \frac{X - b_0}{n}$  (fig. 9). D'autre part les mesures macroscopiques fournissent la valeur vraie  $g(T_n)$  que prend la fonction f à la température  $T_n$  ; la variable X prenant la valeur mesurée  $x_n$  et la valeur vraie  $X(T_n)$

#### 3.2.1.2 - Hypothèses.

La mesure  $x_n$  de la variable X comprend :

- la valeur vraie  $X(T_n)$
- une erreur systématique représentée par la fonction  $E(T_n)$  qui résulte des réglages imparfaits du dilatomètre
- une fluctuation aléatoire  $t_n \sigma$  qui résulte de la lecture du film.

$$x_n = X(T_n) + E(T_n) + t_n \sigma$$



- On supposera que la fluctuation aléatoire est normale et que sa variance  $\sigma^2$  est indépendante de la température de mesure. Cette hypothèse semble raisonnable car tous les clichés de rayons X sont dépouillés à l'aide du même lecteur de film.

- D'autre part on suppose que  $g(T_n)$  est la valeur vraie de l'angle  $\pi - 2\theta$ . En fait  $g_n$  est calculée à partir du polynôme d'ajustement de la courbe de dilatation macroscopique. L'écart entre cette valeur calculée et  $g_n$  valeur vraie résulte donc de la différence entre la fonction de dilatation vraie et le polynôme d'ajustement. Cet écart est donc une fonction  $e_s$  de la température.

La mesure  $x_n$  est donc entachée d'une erreur égale à  $E(T_n) + t_n \sigma$ , si nous l'associons à la température  $T_n$ , mais il existe une température  $T_n^1$  telle que  $x_n$  soit égal à  $X(T_n^1)$  valeur vraie associée à cette température. A  $T_n^1$  est donc associé un angle  $(\pi - 2\theta)$  vrai égal à  $g(T_n^1) = f(\overline{p}_0, x_n)$  dont on ne connaît qu'une mesure  $g_n = g(T_n) + e_s$ . L'erreur sur la mesure de  $f$  provient donc de la différence, entre la température de mesure  $T_n$  et la température fictive introduite  $T_n^1$ , et de la fonction  $e_s$ .

On étudie alors la distribution de  $g_n$  (Cf. fig. 16). La courbe de la figure 16 associe à toute valeur de la variable  $X$  la valeur vraie de l'angle  $\pi - 2\theta$ . Ces deux quantités sont des fonctions de la température  $T$ , ce qui explique la double détermination de l'ordonnée par la fonction  $g(T)$ , qui représente explicitement la dépendance de l'angle  $\pi - 2\theta$  et de la température, et par  $f$ , fonction implicite de  $T$  par l'intermédiaire de  $X$ . La fonction  $g(T)$  est entièrement définie mais la fonction  $f$  dépend de paramètres inconnus qui sont les composantes du vecteur  $\overline{p}_0$ . La valeur vraie  $f(\overline{p}_0, x_n)$  imparfaitement déterminée est approchée à l'aide des mesures représentées par les points  $A_n[x_n, g(T_n)]$ . On calcule  $\Delta g = g(T_n) - g(T_n^1) = f(\overline{p}_0, X(T_n)) - f(\overline{p}_0, x_n)$

$$\Delta g = - \frac{\partial f}{\partial X} (\overline{p}_0, x_n) \left[ E(T_n) + t_n \sigma \right]$$

où  $t_n$  représente une fluctuation normale réduite.



Il en résulte que  $g_n$  est la somme de :

- sa valeur vraie  $g(T_n^1) = f(\overline{p}_0, x_n)$
- une erreur systématique  $E_s(T_n) = - \frac{\partial f}{\partial X} (\overline{p}_0, x_n) \times E(T_n) + e_s$
- une fluctuation aléatoire obéissant à une loi normale de moyenne 0 et de variance  $\sigma_f^2 = \sigma^2 \left[ \frac{\partial f}{\partial X} (\overline{p}_0, x_n) \right]^2$

Or la dérivée  $\frac{\partial f}{\partial X}$  est presque constante : sa variation relative maximum est de l'ordre de  $10^{-3}$ . On pourra donc supposer la variance constante et égale à sa valeur moyenne.

### 3.2.1.3 - Forme de la solution.

Nous disposons donc de  $n$  mesures  $g_n$  de la fonction  $f(\overline{p}_0, X)$  pour les valeurs  $x_n$  et nous recherchons le vecteur  $\overline{p}_0$  sous la forme  $\overline{p}_0 = \overline{p}_a + \Delta \overline{p}_0$  par itérations successives.

En développant la fonction  $f$  au premier ordre, on obtient :

$$\Delta f_n^0 = f(\overline{p}_0, x_n) - f(\overline{p}_a, x_n) = \sum_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}} (\overline{p}_a, x_n) \Delta p_{\alpha}^0$$

et  $g_n$  s'écrit alors sous la forme :

$$g_n - f(\overline{p}_a, x_n) = \sum_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}} (\overline{p}_a, x_n) \Delta p_{\alpha}^0 + E_s(T_n) + t_n \sigma_f$$

On posera pour simplifier l'écriture :

$$g_n - f(\overline{p}_a, x_n) = y_n$$

Les quantités  $y_n$  et  $\frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}} (\overline{p}_a, x_n)$  sont calculables à partir des mesures ; les inconnues sont les composantes  $\Delta p_{\alpha}^0$



### 3.2.2 - Estimation des paramètres géométriques - Influence des erreurs systématiques.

Nous définissons alors dans un espace orthonormé à N dimensions les vecteurs :

$$\begin{array}{ll} \overline{OM} & \text{de composantes } y_n \\ \overline{OA}_0 & 1 \\ \overline{OA}_1 & \frac{\partial f}{\partial b}(\bar{p}_a, x_n) \\ \overline{OA}_2 & \frac{\partial f}{\partial h}(\bar{p}_a, x_n) \\ \overline{OE}_s & E_s(T_n) \\ OA = & -\Delta\phi \cdot \overline{OA}_0 + \Delta b \cdot \overline{OA}_1 + \Delta h \cdot \overline{OA}_2 + \overline{OE}_s \end{array}$$

#### 3.2.2.1 - Erreurs systématiques.

Le vecteur  $\overline{OE}_s$  représentant les erreurs systématiques n'est pas connu ; mais si nous supposons qu'il appartient au sous-espace engendré par le vecteur  $\overline{OA}_0$  et les vecteurs  $\overline{OA}'_1$  et  $\overline{OA}'_2$  de composantes  $\frac{\partial f}{\partial b}(\bar{p}, x_n)$  et  $\frac{\partial f}{\partial h}(\bar{p}, x_n)$ , où le vecteur  $\bar{p}$  est obtenu à la limite des itérations sur le vecteur  $\bar{p}_a$ , le vecteur  $\overline{OA}$  s'exprimera sous la forme :

$$\overline{OA} = \sum_{\alpha} (\Delta p_{\alpha}^0 + k_{\alpha}) \overline{OA}_{\alpha} + \bar{R}$$

où  $\bar{R}$  est le vecteur  $\sum_{\alpha} k_{\alpha}(\overline{OA}'_{\alpha} - \overline{OA}_{\alpha})$  et tend vers le vecteur nul à la limite des itérations.

Cette hypothèse de décomposition sera discutée lorsque nous étudierons l'effet du calcul de  $\bar{p}$  sur les erreurs systématiques. Les nouvelles inconnues ne seront donc plus les composantes du vecteur  $\Delta \bar{p}^0 = \bar{p}_0 - \bar{p}_a$  mais celle d'un vecteur

$$\Delta \bar{p} = \bar{p} - \bar{p}_a \text{ où } \bar{p} \text{ est tel que } f(\bar{p}, x_n) = f(\bar{p}_0, x_n) + \sum_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}}(\bar{p}_0, x_n) \cdot k_{\alpha}$$

$$f(\bar{p}, x_n) = f(\bar{p}_0, x_n) + E_s(T_n)$$

A la fin des itérations  $\bar{p}_a$  tend vers  $\bar{p}$  donc  $\overline{OA}$  tend vers

$$\sum_{\alpha} \Delta p_{\alpha} \overline{OA}_{\alpha} \text{ et compte-tenu de l'hypothèse de décomposition}$$

$$\sum_{\alpha} k_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}}(\bar{p}_a, x_n) \text{ tend vers } E_s(T_n) = -\frac{\partial f}{\partial X}(\bar{p}_0, x_n) E(T_n)$$



$$\text{donc } f(\bar{p}, x_n) = f(\bar{p}_0, x_n - E(T_n)) = f(\bar{p}_0, X(T_n) + t_n \sigma)$$

Il résulte de cette dernière égalité que le calcul de l'angle de Bragg à l'aide du vecteur  $\bar{p}$  conduit à une valeur qui n'est plus entachée que de l'erreur aléatoire, et ce si l'hypothèse de décomposition est satisfaite (Cf. fig. 17).

### 3.2.2.2 - Estimation de $\bar{p}$ .

Nous avons montré (Cf. 3.2.1) que  $g_n$  suit une loi normale de moyenne  $f(\bar{p}_0, x_n)$  et de variance  $\sigma_f^2$ . Il en résulte que  $y_n = g_n - f(\bar{p}_a, x_n)$  suit une loi normale de moyenne  $f(\bar{p}_0, x_n) - f(\bar{p}_a, x_n) + E_s(T_n) = f(\bar{p}, x_n) - f(\bar{p}_a, x_n) = \Delta f_n$  et de variance  $\sigma_f^2$ .

La probabilité de l'échantillon observé est donc proportionnelle à  $\exp - \frac{1}{2\sigma_f^2} AM^2 dv$ , si  $dv$  désigne le volume d'un hypercube entourant le point  $M$ . On effectue alors dans l'espace à  $N$  dimension un changement de repère orthonormé tel que les trois premiers vecteurs de base appartiennent au sous-espace construit sur les vecteurs  $\overline{OA}_0$ ,  $\overline{OA}_1$  et  $\overline{OA}_2$  (Cf. fig. 17).

Le vecteur  $\overline{OA}$  n'est pas connu mais il appartient au sous-espace  $E$  engendré par les vecteurs  $\overline{OA}_0$ ,  $\overline{OA}_1$ ,  $\overline{OA}_2$ . Le point  $M$  se projette sur le sous-espace  $E$  en  $H$ . Le tableau suivant donne les composantes des différents vecteurs sur les nouveaux axes  $\bar{u}_i$  et celles de leur décomposition unique sur les vecteurs  $\overline{OA}_0$ ,  $\overline{OA}_1$ ,  $\overline{OA}_2$ .



| Vecteur         | Composantes sur les vecteurs $\overline{u}_i$                          | Composantes sur $\overline{OA}_0, \overline{OA}_1, \overline{OA}_2$ |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $\overline{OA}$ | $\alpha_i$ pour $i = 0, 1, 2$<br>$\alpha_j = 0$ pour $j = 3 \dots N-1$ | $\Delta p_0 \quad \Delta p_1 \quad \Delta p_2$                      |
| $\overline{OM}$ | $u_i$                                                                  |                                                                     |
| $\overline{OH}$ | $u_i$ pour $i = 0, 1, 2$<br>$u_j = 0$ pour $j = 3 \dots N-1$           | $\Delta p'_0 \quad \Delta p'_1 \quad \Delta p'_2$                   |

On étudie alors la loi de probabilité du vecteur  $\overline{OH}$  qui se décompose de manière unique sur les vecteurs  $\overline{OA}_i$ . Il en résulte que la probabilité du vecteur  $\overline{OH}$  est égale à la probabilité du vecteur  $\overline{\Delta p'}$ .

Si  $\delta V$  est la projection de  $dV$  dans le sous-espace  $E$ , la probabilité  $P$  de trouver  $H$  dans l'élément  $\delta V$  entourant le point  $(u_0, u_1, u_2, 0 \dots 0)$  est égale à :

$$P = \int_{u_3 \dots u_{N-1}} \text{probabilité (M dans } dV \text{ autour de } (u_0, u_1, u_2, u_3 \dots u_{N-1}))$$

$$\text{d'où } P = K \exp \left( - \left( \frac{1}{2\sigma_f^2} AH^2 \right) \right) \times \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left( - \frac{HM^2}{2\sigma_f^2} \right) du_3 du_4 \dots du_{N-1} \right\} \frac{du_0 du_1}{du_2}$$

Le terme entre crochets est une constante.

Donc  $P$  est proportionnel à  $\exp \left( - \frac{AH^2}{2\sigma_f^2} \right) \delta V$

Or  $\overline{OH}$  et  $\overline{OA}$  appartiennent au même sous-espace  $E$

$$\begin{aligned} \overline{OH} &= \sum_{i=1}^3 u_i \overline{u}_i = \sum_i \Delta p'_i \overline{OA}_i \\ \overline{OA} &= \sum_{i=1}^3 \alpha_i \overline{u}_i = \sum_i \Delta p_i \overline{OA}_i \end{aligned}$$



Les composantes  $u_i$  et  $v_i$  s'exprimeront donc de la même manière en fonction de  $\Delta p'_i$  et  $\Delta p_i$ .

$$\left. \begin{aligned} u_i &= \sum_j \delta_{ij} \Delta p'_j \\ v_i &= \sum_j \delta_{ij} \Delta p_j \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta \bar{p}^2 = \sum_i \left( \sum_j \delta_{ij} (\Delta p'_j - \Delta p_j) \right)^2$$

et  $\delta V = \left[ \frac{\partial U}{\partial p} \right] d\bar{p}$  si  $d\bar{p}$  désigne l'élément de volume dans l'espace des  $\Delta \bar{p}$  et  $\left[ \frac{\partial U}{\partial p} \right]$  le jacobien de la transformation.

La probabilité pour que l'extrémité du vecteur  $\bar{p}' - \bar{p}$  se trouve dans un élément de volume  $d\bar{p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} d\bar{p}_i$  entourant une de ces valeurs particulières  $\Delta \bar{p}' - \Delta \bar{p}$  est proportionnelle à  $\exp - \sum_{ij} R_{ij} (\Delta p'_i - \Delta p_i) (\Delta p'_j - \Delta p_j) d\bar{p}$

Le vecteur  $\Delta \bar{p}'$  suit donc une loi normale à 3 variables de moyenne  $\Delta \bar{p}$ . Il en résulte que la meilleure estimation du vecteur  $\Delta \bar{p}$  est le vecteur  $\Delta \bar{p}'$  associé au vecteur  $\overline{OH}$  projection de  $\overline{OK}$  dans le sous-espace E.

Le vecteur  $\bar{p}'$  le plus probable est donc celui qui rend minimum la quantité  $\Delta \bar{p}^2 = \sum_n \left( y_n - \sum_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}} (\bar{p}_{\alpha}, x_n) \Delta p'_{\alpha} \right)^2$

On trouvera en Annexe II le calcul du vecteur  $\bar{p}'$  en explicitant les fonctions  $f$  et  $g$  et en Annexe IV le programme Fortran IV de calcul.

### 3.2.3 - Erreur sur la détermination de $\Delta a/a$ à haute température.

L'incertitude sur la détermination du paramètre à haute température comprend :

- une erreur systématique entraînée par l'utilisation du vecteur  $\bar{p}'$  calculé à la place du vecteur  $\bar{p}$  inconnu qui en est sa valeur exacte
- une erreur introduite par le repérage de la position de la raie X sur le cliché.



### 3.2.3.1 - Erreur introduite par l'utilisation de $\bar{p}'$ .

La détermination du vecteur  $\bar{p}'$  montre que ses composantes ne sont pas indépendantes. Le calcul d'erreur doit donc se conduire par différentiation et il nous faudrait connaître la liaison entre les trois composantes. Or celle-ci n'est pas stricte car elle dépend de l'erreur réelle sur chacune des mesures  $x_n$  de X : la liaison entre composantes ne sera donc que probabiliste. Le calcul est développé en Annexe III ; on se bornera ici à en montrer les étapes. Nous savons que le vecteur  $\bar{p}'$  obéit à une loi normale à 3 variables de moyenne  $\bar{p}$ . En fait, le calcul est conduit dans un espace à deux dimensions ; en effet, on montre que deux directions de l'espace des  $\bar{p}$  (axe des  $\phi$  et axe des  $b$ ) sont presque équivalents car la dérivée  $\frac{\partial f}{\partial b}$  est presque constante. Le calcul dans un espace à deux dimensions beaucoup moins lourd fournira donc l'ordre de grandeur de l'erreur. Après avoir déterminé les paramètres définissant la loi de probabilité de  $\bar{p}'$ , on recherche les points de l'espace des  $\bar{p}$  équiprobables et nous déterminons une zone S de cet espace dans laquelle le vecteur vrai  $\bar{p}$  a une probabilité  $\alpha$  de se trouver.

Nous retiendrons comme erreur sur  $\Delta a/a_0$  le maximum de l'erreur calculée en chacun des points de cette zone S de grande probabilité. L'erreur maximum  $\mathcal{E}_f$  sur la valeur de  $f = \pi - 2\theta$  au point de fusion est alors déterminée par

$$\mathcal{E}_f(\alpha) = \pm \frac{(1 + a_m H)}{\left\{1 + 2a_m \langle H \rangle + a_m^2 \langle H^2 \rangle\right\}^{1/2}} \times \left( \frac{2u}{N} \cdot \frac{\sum}{N-3} \right)^{1/2}$$

avec H : valeur de la dérivée  $\frac{f}{h}$  au point de fusion  
 $\langle H \rangle$  : valeur moyenne de  $\frac{f}{h}$  dans la plage d'ajustement  
 $\langle H^2 \rangle$  : valeur moyenne de  $\left(\frac{f}{h}\right)^2$  dans la plage d'ajustement  
N : nombre de mesures de X participant au calcul de  $\bar{p}'$   
u : paramètre dépendant de la probabilité  $\alpha$  retenue

$$(u(\alpha = 0,5) = 1,68, \quad u(\alpha = 0,8) = 2,99)$$



$$a_m = \frac{\langle H \rangle - H}{\langle H \rangle H - \langle H^2 \rangle}$$

$$\sum = \sum_n \left\{ f(\bar{p}', x_n) - \varepsilon_n \right\}^2$$

L'application numérique de cette formule montre que  $\varepsilon_f$  peut représenter une part appréciable de l'erreur globale sur  $\Delta a/a_0$ . On trouvera à l'annexe V le programme de calcul.

### 3.2.3.2 - Erreur introduite par la mesure de X.

Cette erreur se compose d'une erreur aléatoire (erreur de lecture de X) qui a été examinée dans la section précédente et de la part d'erreur systématique qui n'a pas été corrigée par l'ajustement.

Nous avons vu que si le vecteur erreur systématique  $\overline{OE}_s$  appartient au sous-espace engendré par les vecteurs  $\overline{OA}_0 \left( \frac{\partial f}{\partial \varphi} \right)$ ,  $\overline{OA}_1 \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)$ ,  $\overline{OA}_2 \left( \frac{\partial f}{\partial h} \right)$ , l'erreur systématique sera complètement corrigée (Cf. 3.2.2).

Cette fonction  $E_s(T)$  sera donc mise sous la forme :

$$E_s(T) = \sum_{\alpha} k_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}} (\bar{p}_a, x_n) + R(T) = E_0 + R(T)$$

où  $E_0$  et  $R(T)$  représentent respectivement les parts corrigée et non corrigée de l'erreur systématique sur la valeur de la fonction  $f$ . D'autre part  $\frac{x-b}{h}$  étant de l'ordre de 1 à  $3 \cdot 10^{-2}$ , le développement des composantes des trois fonctions de base donne :

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = -1$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} = -\frac{1}{h} \left\{ 1 - \frac{(x-b)^2}{h^2} + o \left[ \left( \frac{x-b}{h} \right)^3 \right] \right\}$$

$$\frac{\partial f}{\partial h} = -\frac{x-b}{h} + o \left[ \left( \frac{x-b}{h} \right)^2 \right]$$



Il en résulte que l'espace de ces trois fonctions est engendré par les fonctions de base  $1, (x-b), (x-b)^2$  si nous négligeons les termes d'ordre supérieur. Il en résulte que la part non corrigée de l'erreur systématique sur l'angle de Bragg sera de l'ordre des termes de degré supérieur à 3 dans le développement de la fonction  $E_s$ . Or, l'analyse des erreurs systématiques faite dans la section précédente montre que la partie principale ne peut dépasser quelques  $10^{-5}$ . Il en résulte que la part non corrigée au point de fusion sera vraisemblablement négligeable.

La logique du raisonnement nous conduit à raisonner sur une erreur systématique  $E_s$  portant sur la valeur de  $f = \pi - 2\theta$ . En fait l'erreur systématique apparaît effectivement sur la mesure de  $X$  (Cf. 3.2.1 hypothèses). L'erreur systématique portant sur la mesure de  $X$ ,  $E(T)$  est lié à  $E_s$  par

$$E_s(T) = - \frac{\partial f}{\partial X} \times E(T) \quad (\text{Cf. 3.2.1})$$

Il en résulte que les erreurs systématiques portant sur  $X$  qui seront parfaitement corrigées seront celles qui se décomposent sur les fonctions :  $\frac{\partial f}{\partial \varphi} \times 1/\partial f/\partial X, \frac{\partial f}{\partial b} \times 1/\frac{\partial f}{\partial X}$  et  $\frac{\partial f}{\partial h} \times 1/\frac{\partial f}{\partial X}$ . Or ces trois fonctions sont engendrées exactement par les fonctions de base  $1, (x-b)$  et  $(x-b)^2$ . Il en résulte que dans le raisonnement précédent il n'est plus nécessaire de faire des approximations sur les vecteurs de base à condition de raisonner sur l'erreur systématique portant sur la mesure de  $X$ .

Donc toute erreur systématique  $E$  de la forme :  $E(x) = A + BX + CX^2$  sera parfaitement corrigée.

On peut noter que nous disposons d'une mesure  $\overline{\overline{p}}_a$  de la valeur réelle  $\overline{\overline{p}}_0$  et d'une estimation  $\overline{\overline{p}}'$  du vecteur  $\overline{\overline{p}}$  dont les composantes sont les paramètres géométriques tenant compte des erreurs systématiques. On pourrait donc étudier les erreurs systématiques par la différence  $\overline{\overline{p}}_0 - \overline{\overline{p}}'$ . En fait nous ne disposons que d'une valeur approchée  $\overline{\overline{p}}_a - \overline{\overline{p}}'$  et l'erreur de mesure sur  $\overline{\overline{p}}_a$



est telle que généralement elle suffira à masquer cette différence. Cependant la valeur de  $\overline{p}_a - \overline{p}'$  permettra de contrôler l'ordre de grandeur des erreurs systématiques : en particulier une différence trop importante devra attirer notre attention.

D'autre part l'étude de la loi de probabilité du vecteur  $\overline{HM}$  (Cf. fig. 17) montre que l'erreur standard de type aléatoire sur la détermination de  $f = \pi - 2\theta$  sera estimée au mieux par la quantité

$$\sigma_f = \left\{ \frac{\sum_n \left( f(p', x_n) - g_n \right)^2}{N-3} \right\}^{1/2}$$

ce qui fournit une estimation de l'erreur de lecture des clichés de rayons X les faisant intervenir globalement.

De plus, cette estimation tient compte des écarts entre courbe macroscopique ajustée (Cf. 3.1) et courbe macroscopique vraie et de décalages éventuels entre les courbes  $\Delta a/a_0(T)$  et  $\Delta L/L_0(T)$ , décalages qui peuvent être dus par exemple à la température.

### 3.2.3.3 - Conclusion.

L'incertitude sur la détermination du coefficient de dilatation du paramètre cristallin est conditionnée par l'erreur de mesure de  $X$  et par le nombre de clichés de rayons X. Si l'on désire limiter l'erreur due à la méthode de calcul par rapport à l'erreur aléatoire de mesure, il est nécessaire de disposer d'environ 40 clichés. Les erreurs systématiques étant corrigées, on retiendra comme erreur probable sur la détermination de l'angle de Bragg au point de fusion la quantité  $E_r(\theta) = \frac{1}{2} e_r(f) = \frac{1}{2} \left\{ \xi_f(0,5) + 0,625 \sigma_f \right\}$ , ce qui conduit à une incertitude sur  $\Delta a/a_0$  estimée par

$$E_r(\Delta a/a_0) = \left( 1 + \frac{\Delta a}{a_0} \right) \operatorname{tg} \frac{f}{2} X E_r(\theta)$$



Cette estimation est une majoration car elle tient compte dans le calcul de  $\sigma_f$  de l'incertitude sur les mesures macroscopiques.

### 3.2.4 - Corrections possibles.

Les erreurs systématiques n'ont qu'une incidence faible sur la valeur du coefficient  $\Delta a/a_0$ , cependant il est souhaitable d'en limiter l'ordre de grandeur, principalement lorsque la fonction  $E_s$  dépend d'un paramètre dont la variation n'est pas prévisible. Deux corrections principales peuvent être apportées aux valeurs  $x_n$ .

#### 3.2.4.1 - Correction de contraction du film.

- La contraction du film au développement est mesurée à l'aide des deux trous T1 et T2 de la plaque porte-film qui permettent d'impressionner le cliché (Cf. fig. 9). La correction apportée rend compte d'une contraction uniforme du film en ramenant la distance T1T2 mesurée sur le film à une valeur constante  $t$  obtenue par mesure sur la plaque porte-film. L'erreur de mesure de  $t$  revient à prendre pour mesure de  $X$  une valeur qui est proportionnelle à sa valeur vraie : cette erreur de mesure disparaît donc dans l'ajustement (Cf. 3.2.3).

- D'autre part la distance entre repères T1 et T2 sur la plaque variera avec la température ambiante ; l'ensemble du dilatomètre à rayons X étant construit dans un même matériau, l'effet de la température consistera en une homothétie (Cf. fig. 18). La correction de contraction revient alors à faire subir au dilatomètre une homothétie de rapport inverse et permet ainsi d'obtenir la valeur vraie de  $X$ .

#### 3.2.4.2 - Correction de pente de la raie X.

La méthode de mesure suppose que l'on suive la réflexion d'un même pinceau X tout au long du cycle de chauffage. Si la raie X montre un déplacement vertical pendant la montée en température, il faudra donc repérer la position horizontale



d'un point mobile par rapport à l'axe de mesure T<sub>1</sub>T<sub>2</sub>. Si la raie réfléchie n'est pas parfaitement verticale (cas des éléments très absorbants lorsque la face de l'échantillon n'est pas confondue avec le plan cristallographique de réflexion), il faudra corriger la mesure faite sur l'axe fixe T<sub>1</sub>T<sub>2</sub>.

Le calcul (Annexe I) montre que la pente de la raie recueillie sur le film est pratiquement constante lorsque la normale au plan cristallographique tourne autour de l'axe du four, avec une amplitude maximum limitée par la géométrie du dilatomètre ; la raie réfléchie doit tomber sur la plaque porte-film, ce qui limite le déplacement angulaire de la normale à une valeur de l'ordre de  $2.10^{-2}$  radian. La constance de la pente est vérifiée par mesure au lecteur de film. Un repère placé sur le faisceau incident permet de suivre, au lecteur de film, le déplacement vertical de la raie. On repère ainsi la position d'un même pinceau par rapport à un point fixe T<sub>1</sub> du plateau mobile.

### 3.3 - Calcul de l'énergie et de l'entropie de formation.

$\frac{\Delta N}{N}$  obtenu en comparant le coefficient de dilatation macroscopique calculé à l'aide du polynôme d'ajustement au coefficient de dilatation du paramètre cristallin résultant de la mesure directe, représente la somme algébrique des sites créés par tous les types de défauts présents : en particulier les paires lacune-interstitiel ne peuvent être décelées par cette méthode et les amas de n défauts (bilacunes...) se comportent comme n défauts élémentaires non associés

$$1 \quad \frac{\Delta N}{N} = 3 \left( \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right) = \sum_n n C_{vn} - \sum_n n C_{in}$$

où  $C_{vn}$  et  $C_{in}$  désignent respectivement la concentration d'amas de n lacunes ou interstitiels.



### 3.3.1 - Concentration du défaut prépondérant.

Tous ces défauts se trouvent dans le cristal en équilibre thermodynamique avec des concentrations :

$$C_{vn} = g_{vn} \exp - \frac{G_{vn}}{kT} \quad \text{et} \quad C_{in} = g_{in} \exp - \frac{G_{in}}{kT}$$

où  $G$  désigne l'énergie libre de formation et  $g$  un facteur géométrique dépendant de la coordinance du cristal.

$kT$  étant généralement de l'ordre de 0,1 eV, ces concentrations seront extrêmement sensibles à la valeur de l'énergie de formation du défaut. Pour des concentrations au point de fusion de  $10^{-3}$ , il suffit que l'énergie de formation du défaut minoritaire soit 1,4 fois plus grande que l'énergie de formation du défaut prépondérant pour que sa concentration soit inférieure à la plage d'erreur expérimentale. Les estimations théoriques des énergies de formation de lacunes ( $\sim 1$  eV) et des interstitiels ( $\sim 2,5$  à  $3,5$  eV) dans les métaux (1) montrent que la concentration d'interstitiels dans la plupart des métaux est négligeable face à la concentration de lacunes.

La concentration des amas de défauts dépendra de leur énergie de liaison  $G_{vn}^l = nG_{v1} - G_{vn}$

Si on néglige la concentration des défauts minoritaires (interstitiels dans les métaux), l'équation 1 s'écrira :

$$\frac{\Delta N}{N} = \sum_n n g_{vn} \exp \frac{G_{vn}^l}{kT} \cdot (C_{v1})^n$$

La connaissance des énergies de liaison permettrait donc de calculer exactement la concentration  $C_{v1}$  à partir des données expérimentales. Ces énergies sont généralement assez mal connues. Cependant on peut en obtenir un ordre de grandeur grossier en supposant l'énergie de formation d'un défaut proportionnel à sa surface<sup>(18, 32)</sup>. En négligeant les termes entropiques on obtient par ce modèle  $G_{v3} = 2G_{v2}^l = \frac{2}{3} G_{v1}$ .



Si  $T_a$  et  $T_f$  désignent une température où la concentration de lacunes est négligeable et  $T_f$  la température de fusion, l'erreur sur l'énergie de formation, lorsque nous ne tenons pas compte des bilacunes, sera exprimée par (Cf. fig. 19) :

$$\Delta E_f \sim \frac{\text{Log} \left( \frac{\Delta N}{N} - C_{v1} \right)}{\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_a}} = \text{Log} \left( 1 + \frac{C_{v2}}{C_{v1}} \right) \cdot \frac{T_a T_f}{T_a - T_f}$$

$$\text{et } \frac{\Delta E_f}{E_f} \sim \text{Log} \left( 1 + 2g_2 C_{v1} \exp \frac{G_{v2}^1}{kT} \right) \cdot \frac{1}{\text{Log } C_1}$$

$$\frac{\Delta E_f}{E_f} \sim \frac{\text{Log} (1 + 2g_2 (C_{v1})^{2/3})}{\text{Log } C_{v1}}$$

L'application numérique avec  $C_{v1} = 10^{-3}$

$g_2 = 6$  (métaux cubique face centrée)

conduit à  $\frac{\Delta E_f}{E_f} \sim 2\%$

Cette estimation grossière de l'influence des amas de défauts montre qu'elle peut représenter une part non négligeable de l'incertitude expérimentale. Cette influence, si elle devient supérieure à celle des erreurs de mesure, pourra être décelée sur le diaphragme  $\text{Log } C$  fonction de  $1/T$  : il sera bon cependant de contrôler la concentration d'amas de défauts dans chaque application particulière.

### 3.3.2 - Calcul de l'énergie et de l'entropie de formation. Erreurs.

La mesure  $\frac{\Delta N}{N}$  se compose donc de :

- la concentration de défauts  $A \exp - \frac{E}{kT}$

- la concentration de défauts présents sous forme d'amas

$$\sum_{n=2} n C_n$$



- l'erreur systématique due au calcul des paramètres géométriques de la réflexion :  $(1 + \frac{\Delta a}{a_0}) \operatorname{tg} \frac{f}{2} \cdot \sum_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}} (p'_{\alpha} - p_{\alpha})$

- les fluctuations aléatoires normales de variance

$$(1 + \frac{\Delta a}{a_0}) \operatorname{tg} \frac{f}{2} \cdot \sigma_f^2 + \sigma_L^2 \quad (\text{Cf. 3.2.3})$$

où  $\sigma_L^2$  représente la dispersion du coefficient de dilatation macroscopique déterminé par l'ajustement polynomial.

Toutes ces fluctuations sont des fonctions de la température, ce qui impose une certaine prudence dans l'application des techniques de régression. Il est possible de tenir compte d'une variance variable dans le calcul de l'énergie et de l'entropie de formation : mais cet alourdissement du calcul ne se justifie plus si l'on remarque que la variation relative de l'écart-type est de l'ordre de 8%. Nous déterminerons donc  $E_f$  et  $S_f$  en supposant la variance constante.

### 3.3.2.1 - Calcul de l'énergie et de l'entropie de formation.

Compte-tenu de cette hypothèse, on pourra écrire  $\frac{\Delta N}{N}$  sous la forme  $\frac{\Delta N}{N}(T) = \exp - \frac{E}{kT} + E_r(N) + t_N \sigma_N$  où  $E_r(N)$  représente les erreurs systématiques,  $t_N$  une fluctuation normale réduite et  $\sigma_N$  l'écart type supposé constant. L'étude de la régression montre que les valeurs de A et E les plus probables sont celles qui rendent minimum la quantité

$$S = \left\{ \frac{\Delta N}{N}(T_n) - A \exp - \frac{E}{kT_n} - E_r(N) \right\}^2$$

Or  $E_r(N)$  n'est pas connu : on recherche donc les valeurs A' et E' qui minimisent  $S' = \sum_n \left\{ \frac{\Delta N}{N}(T_n) - A' \exp - \frac{E'}{kT_n} \right\}^2$

Si nous posons  $Y_n = \frac{\Delta N}{N}(T_n)$

$$U_n = \exp - \frac{E'}{kT_n}$$

$$V_n = \frac{1}{T_n} \exp - \frac{E'}{kT_n}$$



E' est alors tel que  $p^2 = \frac{(\sum_n U_n Y_n)^2}{\sum_n U_n^2 \cdot \sum_n Y_n^2}$  soit maximum. On construira donc la courbe  $p^2(E)$  : la valeur E' sera donnée par l'abscisse du maximum de cette courbe et celle de A' sera calculée par la relation :

$$A' = \frac{\sum_n Y_n U_n}{\sum_n U_n^2}$$

### 3.3.2.2 - Précision.

Nous déterminons ainsi A' et E' qui ne sont que des valeurs approchées de A et E valeurs les plus probables des valeurs vraies  $A_0$  et  $E_0$ . L'incertitude sur la détermination de l'énergie et de l'entropie de formation comprend donc :

- une erreur introduite par la fluctuation normale  
.....

Si nous supposons que les mesures de  $\frac{\Delta N}{N}$  sont corrigées des erreurs systématiques ou si nous supposons que les erreurs systématiques sont nulles, les intervalles de confiance de A et de E seront obtenus par les conditions suivantes :

$$(A-A_0) \sqrt{n-2} \left\{ \frac{\sum_n U_n^2 \cdot \sum_n V_n^2 - (\sum_n U_n V_n)^2}{\sum_n Y_n^2 \sum_n V_n^2 - (\sum_n Y_n V_n)^2} \right\}^{1/2}$$

$$\text{et } (E-E_0) \frac{A}{k} \sqrt{n-2} \left\{ \frac{\sum_n U_n^2 \sum_n V_n^2 - (\sum_n U_n V_n)^2}{\sum_n Y_n^2 \sum_n U_n^2 - (\sum_n Y_n U_n)^2} \right\}^{1/2}$$

suivent une loi de Student à (n-2) degré de liberté.

Ces quantités devraient être calculées pour les valeurs probables E et A. En fait, l'utilisation des valeurs effectivement calculées E' et A' conduiront à une majoration de cette plage d'erreur car la dispersion calculée  $\frac{S'}{n-2}$  tiendra compte d'une part des erreurs systématiques.



- une erreur introduite par l'écart systématique  
.....

Nous acceptons comme valeur de l'énergie de formation et du terme entropique les quantités  $E'$  et  $A'$  qui minimisent l'expression  $S'$ . En fait, les valeurs les plus probables  $E$  et  $A$  minimisent l'expression  $S$  qui fait intervenir explicitement les erreurs systématiques.

Le développement au premier ordre autour de  $A'$  et  $E'$  du système  $\frac{\partial S}{\partial A} = 0$ ,  $\frac{\partial S}{\partial E} = 0$  en tenant compte de la condition  $S'$  minimum fournit un système d'équation permettant de calculer les écarts  $A-A'$  et  $E-E'$  :

$$A-A' = \delta_A = \frac{1}{D} \left\{ \sum U_n E_r(n) \cdot \sum V_n^2 - \sum V_n E_r(n) \cdot \sum U_n V_n \right\}$$

$$E-E' = \delta_E = \frac{k}{A'} \cdot \frac{1}{D} \left\{ \sum V_n E_r(n) \cdot \sum U_n^2 - \sum U_n E_r(n) - \sum U_n V_n \right\}$$

avec  $D = (\sum U_n V_n)^2 - \sum U_n^2 \sum V_n^2$

Ces expressions associées au calcul de l'erreur systématique probable sur la détermination de  $\frac{A}{a}$  (Cf. 3.2.3) permettraient de calculer les écarts  $\delta_A^o$  et  $\delta_E$ .

En fait elles pourront servir à obtenir un ordre de grandeur de l'erreur, en supposant alternativement que  $\delta_A = 0$  et  $\delta_E = 0$ , ce qui revient à supposer que  $E_r(n)$  est proportionnel à  $V_n$  ou  $U_n$ . On obtient alors les couples suivants :

$$E_r(n) = \propto U_n \quad \frac{\delta_A}{A} = - \frac{E_r}{C} (T_f) \quad \delta_E = 0$$

$$E_r(n) = \propto V_n \quad \delta_A = 0 \quad \delta_E = kT_f \frac{E_r}{C_v} (T_f)$$

qui pourront fournir un ordre de grandeur de l'erreur.



### 3.4 - Application à l'aluminium.

Afin de connaître les performances de l'appareillage et les diverses causes d'imprécision, des mesures ont été effectuées sur l'aluminium : ce métal a été choisi car la littérature fournit à son égard un assez grand nombre de résultats.

La pureté de l'aluminium est de 99,998 %. L'échantillon est un barreau à section carrée de 15mm de côté et de 600mm de longueur. Ce barreau, à structure bambou, possède dans sa partie centrale un grain d'environ 10cm dont une face est un plan {420}. La variation du paramètre cristallin est mesurée en suivant la réflexion sélective du rayonnement  $K\alpha_1$  du cobalt sur cette famille de plan.

La dilatation macroscopique est mesurée par le déplacement d'empreintes vickers.

Le vide maintenu dans le tube laboratoire est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-2}$  mm de mercure. Les paliers de températures sont maintenus à  $\pm 0,1^\circ \text{C}$ .

#### 3.4.1 - Coefficients de dilatation.

##### 3.4.1.1 - Coefficients de dilatation macroscopique.

Le coefficient de dilatation macroscopique moyen est mesuré à partir d'une température de référence de  $20^\circ \text{C}$ .

Dans l'intervalle de température ( $20 - 430^\circ \text{C}$ ) la dilatation relative peut être représentée par le polynôme

$$\frac{L(\theta) - L(20^\circ \text{C})}{L(20^\circ \text{C})} = \frac{\Delta L}{L}(\theta) = -46,47 \cdot 10^{-5} + 2,2824 \cdot 10^{-5} \theta + 0,7517 \cdot 10^{-8} \theta^2 + 0,3201 \cdot 10^{-11} \theta^3$$



L'écart maximum enregistré entre valeur expérimentale et valeur calculée par cette équation dans le domaine de température (20 - 430° C) est de  $0,7 \cdot 10^{-5}$ , l'erreur standard sur une mesure étant arrondie à  $0,4 \cdot 10^{-5}$ . Compte-tenu des autres sources d'erreurs, on voit que la mesure du coefficient de dilatation macroscopique est faite à mieux que  $\pm 10^{-5}$ .

On pourra vérifier sur le tableau I que l'accord avec des mesures récentes est excellent.

TABLERAU I

Valeur de  $\frac{\Delta L}{L_0} \cdot 10^3$

| T°  | Présent travail | SIMMONS<br>BALLUFFI (18) |
|-----|-----------------|--------------------------|
| 100 | 1,89            |                          |
| 150 | 3,14            |                          |
| 200 | 4,42            |                          |
| 225 | 5,08            | 5,06                     |
| 250 | 5,76            | 5,75                     |
| 275 | 6,44            | 6,44                     |
| 300 | 7,14            | 7,13                     |
| 325 | 7,85            | 7,84                     |
| 350 | 8,57            | 8,56                     |
| 375 | 9,31            | 9,30                     |
| 400 | 10,06           | 10,05                    |
| 425 | 10,83           | 10,82                    |
| 450 | 11,61           | 11,61                    |
| 490 | 12,90           | 12,90                    |
| 500 | 13,23           | 13,23                    |
| 520 | 13,90           | 13,90                    |
| 550 | 14,93           | 14,93                    |
| 580 | 16,00           | 16,01                    |
| 590 | 16,38           | 16,39                    |
| 600 | 16,75           | 16,76                    |
| 620 | 17,51           | 17,53                    |
| 635 | 18,09           | 18,12                    |
| 654 | 18,85           | 18,88                    |



### 3.4.1.2 - Coefficient de dilatation du paramètre cristallin.

- Le calcul des paramètres géométriques de la réflexion X par la méthode décrite en conduit à des écarts par rapport aux valeurs mesurées par relevé topographique inférieurs à 1mm pour les distances et 15' pour les angles. Ces écarts peuvent apparaître comme des erreurs de mesure.
- L'écart maximum observé entre les courbes de dilatation macroscopique et de dilatation du paramètre cristallin est de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  dans la plage de température où elles ont été ajustées : l'erreur standard est de  $1,2 \cdot 10^{-5}$ . L'erreur à la température de fusion, déterminée en 3.2.3, est de l'ordre de  $0,8 \cdot 10^{-5}$ .
- Dans le tableau II sont portées les valeurs du coefficient de dilatation que nous avons obtenues et celles observées par Simmons et Balluffi<sup>(18)</sup> et King, Cornish et Burke<sup>(21)</sup>

TABLEAU II

$$\frac{\Delta a}{a_0} \cdot 10^3$$

- a) présent travail
- b) Simmons et Balluffi
- c) King, Cornish et Burke

| T°C | a     | b     | c     |
|-----|-------|-------|-------|
| 50  | 0,59  |       |       |
| 150 | 3,13  |       |       |
| 200 | 4,43  |       |       |
| 250 | 5,74  | 5,75  | 5,75  |
| 300 | 7,14  | 7,13  | 7,13  |
| 350 | 8,59  | 8,56  | 8,53  |
| 375 | 9,32  | 9,30  |       |
| 400 | 10,05 | 10,05 | 10,03 |
| 425 | 10,81 | 10,81 |       |
| 450 | 11,59 | 11,59 | 11,58 |
| 475 | 12,38 | 12,37 |       |
| 500 | 13,18 | 13,18 | 13,17 |
| 525 | 14,00 | 14,01 |       |
| 550 | 14,83 | 14,85 | 14,83 |
| 575 | 15,70 | 15,71 |       |
| 600 | 16,58 | 16,60 | 16,58 |
| 625 | 17,49 | 17,51 |       |
| 650 | 18,42 | 18,44 | 18,44 |



### 3.4.2 - Défauts ponctuels.

On peut donc s'attendre à connaître la concentration de sites créés  $\frac{\Delta N}{N} = 3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right)$  avec une erreur standard aléatoire de l'ordre de  $4,5 \cdot 10^{-5}$  à laquelle peut s'ajouter une erreur systématique de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-5}$  au point de fusion.

Nous avons porté dans le tableau III les valeurs expérimentales de  $\frac{\Delta N}{N}$  et celles dérivant de l'ajustement à une équation du type  $\frac{\Delta N}{N} = \exp \frac{S_f}{k} \exp - \frac{E_f}{kT}$ . On y remarque que les fluctuations aléatoires sont au maximum de  $5,1 \cdot 10^{-5}$ , l'erreur standard étant de  $2,7 \cdot 10^{-5}$ , ce qui confirme l'ordre de grandeur de la précision estimée ci-dessus.

TABLEAU III

Valeurs de  $\frac{\Delta N}{N} \cdot 10^5$

| T°C | $\frac{\Delta N}{N}$ exp | $\frac{\Delta N}{N}$ cal | Ecart.         | T°C | $\frac{\Delta N}{N}$ exp | $\frac{\Delta N}{N}$ cal | Ecart          |
|-----|--------------------------|--------------------------|----------------|-----|--------------------------|--------------------------|----------------|
| 427 | 3,7                      | 4,4                      | - 0,7          | 592 | 48,3                     | 43,4                     | 5,1            |
| 485 | 12,9<br>10,5             | 11,1                     | 1,8<br>- 0,6   | 601 | 49,8<br>46,5             | 47,5                     | 2,3<br>- 1,0   |
| 515 | 15,9<br>15,9             | 17,0                     | - 1,1<br>- 1,1 | 611 | 55,8<br>51,3             | 53,4                     | 2,4<br>- 2,1   |
| 538 | 22,2<br>18,0             | 22,2                     | 0,0<br>- 4,2   | 621 | 65,1<br>59,1             | 60,0                     | 5,1<br>- 0,9   |
| 563 | 33,6<br>34,8             | 30,6                     | 3,0<br>4,2     | 631 | 63,9<br>61,8             | 65,1                     | - 1,2<br>- 3,3 |
| 574 | 35,1                     | 35,1                     | 0,0            | 643 | 71,4<br>72,3             | 73,1                     | - 1,7<br>- 0,8 |
|     |                          |                          |                | 653 | 82,5<br>84,0             | 81,3                     | 1,2<br>2,7     |



De Sorbo et Turnbull<sup>(33)</sup> et Kabemoto<sup>(34)</sup> estiment respectivement l'énergie de liaison des bilacunes à 0,15 et 0,18 eV, ce qui correspond à une concentration au point de fusion de  $2,4 \cdot 10^{-5}$ . Une énergie de liaison de 0,15 eV ferait baisser la valeur de l'énergie de formation des lacunes de  $6 \cdot 10^{-3}$ . Mais si cette énergie de liaison devient plus importante, son influence sur l'énergie de formation deviendra sensible. Une énergie de liaison de 0,25 eV modifie  $E_f$  de  $2 \cdot 10^{-2}$  eV et entraîne la présence au point de fusion d'une concentration de bilacunes de  $6,8 \cdot 10^{-5}$ .

L'ajustement de la concentration des sites créés à une loi exponentielle conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Energie de formation} : E_f &= 0,71 \pm 0,04 \text{ eV} \\ \text{terme entropique} : \frac{S_f}{k} &= 1,76 \pm 0,56 \end{aligned}$$

Le tableau IV donne les valeurs de l'énergie et de l'entropie de formation des lacunes dans l'aluminium obtenues par différentes méthodes et différents auteurs.

| Energie $E_f$<br>de formation | Entropie<br>$S_f/k$ | Méthode | Référence                      |
|-------------------------------|---------------------|---------|--------------------------------|
| 0,78                          |                     | D       | POCHARSKY (1953) (35)          |
| 0,76                          |                     | R       | BRADSHAW, PEARSON (1957) (36)  |
| 0,74                          |                     | R       | GATTO, FEDERIGHI (1957) (37)   |
| 0,77                          | 1,5                 | B       | FEDER, NOWICK (1958) (15)      |
| 0,76                          |                     | R       | PANSERI, FEDERIGHI (1958) (38) |
| 0,64                          |                     | B       | NEMNO, KAUFFMANN (1959) (39)   |
| 0,79                          |                     | R       | DE SORBO, TURNBULL (1959) (40) |
| 0,77                          |                     | D       | SIMMONS, BALLUFFI (1959) (41)  |
| 0,76                          | 2,4                 | A       | SIMMONS, BALLUFFI (1960) (18)  |
| 0,75                          |                     | R       | DETERT, STANDER (1961) (42)    |



| Energie $E_f$<br>de formation | Entropie<br>$S_f/k$ | Méthode | Référence                        |
|-------------------------------|---------------------|---------|----------------------------------|
| 0,76                          |                     | R       | TAKAMURA, OKAZAKI (1963) (43)    |
| 0,76                          | 2,4                 | B(1)    | KING, CORNISH, BURKE (1966) (21) |
| 0,70                          |                     | C       | GUARINI, SCHIAVINI (1966) (41)   |
| 0,77                          |                     | R       | KABEMOTO (1965) (34)             |
| 0,71                          |                     | R       | BASS (1967) (45)                 |
| 0,76                          |                     | R       | DUCKWORTH, BURKE (1966) (46)     |

A : mesures simultanées de  $\frac{\Delta L}{L}$  et  $\frac{\Delta a}{a}$  à haute température

B : mesures séparées de  $\frac{\Delta L}{L}$  et  $\frac{\Delta a}{a}$  à haute température.

D : mesure de résistivité à haute température

R : mesures de résistivité après trempe.

(1) Notons que King, Cornish et Burke admettent la valeur  $E_f = 0,76$  eV et calculent le terme entropique à partir de la seule concentration de lacunes au point de fusion.

Nous avons comparé (sur la fig. 20) les résultats obtenus dans ce travail<sup>(47)</sup> à ceux obtenus par Simmons et Balluffi<sup>(18)</sup> par la même méthode. On remarque que les écarts observés demeurent dans la limite des erreurs expérimentales. De même l'énergie de formation trouvée  $E_f = 0,71$  eV est comparable, compte-tenu de la plage d'erreur, aux valeurs citées par d'autres auteurs.

Cependant les mesures les plus récentes<sup>(Bass (45))</sup> par résistivité des métaux trempés,<sup>(Guarini, Schiavini (44))</sup> par microcalorimétrie conduisent à des valeurs de l'énergie de formation inférieures à celle (0,76 eV) qui était admise et Bass<sup>(45)</sup> propose comme valeur la plus probable pour l'énergie de formation des lacunes dans l'aluminium 0,73 eV.



### 3.4.3 - Conclusion.

L'étude des lacunes dans l'aluminium à l'aide de ce dispositif expérimental montre un très bon accord avec les travaux de Simmons et Balluffi<sup>(18)</sup> et de King, Cornish, Burke<sup>(21)</sup> utilisant une méthode analogue. La comparaison des courbes de dilatation montre en particulier que l'estimation des erreurs est correcte quant à son ordre de grandeur. D'autre part le bon accord de l'énergie de formation trouvée avec les mesures récentes de Bass montre la validité de cette méthode.



— ○ — ○ — ○ — ○ — ○ — ○ — ○ — ○ — ○ — ○ —

---



#### 4.1 - Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs.

##### 4.1.1 - Importance des défauts dans les semiconducteurs.

Germanium et silicium se caractérisent par la liaison de type covalent et par une différence d'énergie faible entre les niveaux de la bande de valence et ceux de la bande de conduction qui sont inoccupés à 0° K. Dans ces conditions les électrons sont fortement liés à l'édifice cristallin.

Les imperfections physiques (défauts ponctuels, défauts linéaires) ou chimiques (atomes d'impureté) modifient la position du niveau de Fermi en introduisant, dans la bande interdite, des niveaux d'énergie accepteurs ou donneurs. Ainsi sont libérés des électrons ou des trous qui pourront éventuellement se déplacer dans le cristal. Les imperfections présentes dans le cristal, même en faible concentration, ont donc une influence très marquée sur la plupart des propriétés électriques et mécaniques des semiconducteurs.

Ainsi l'addition d'une concentration en arsenic de  $8 \cdot 10^{-4}$  abaisse la constante élastique  $C_{44}$  du germanium de 6% environ<sup>(48)</sup>.

L'influence des imperfections sur les propriétés électriques est encore plus importante. La présence de niveaux accepteurs ou donneurs dans la bande interdite permet d'interpréter la conduction extrinsèque des semiconducteurs (p ou n). De même la position relative des niveaux accepteurs et donneurs rend compte du passage d'une conduction par électrons (type n) à une conduction par trous (type p) pendant l'irradiation de l'échan-



tillon par un flux croissant d'électrons<sup>(49-51)</sup>. Ce modèle de Lark-Horowitz attribue deux niveaux accepteurs à la lacune et deux niveaux donneurs à l'interstitiel. Cependant certains défauts peuvent présenter plusieurs types d'ionisation. Ainsi Dunlap<sup>(52)</sup> observe un niveau donneur et deux niveaux accepteurs liés à l'atome d'or dans une matrice de germanium p. Les calculs de Sholz et Seeger<sup>(7)</sup> montrent que les réarrangements électroniques autour de la bilacune permettent d'obtenir deux configurations d'énergie très voisine ; Corbett et Watkins<sup>(53)</sup> observent un niveau donneur associé à la bilacune dans le silicium p et un niveau accepteur dans le silicium intrinsèque. Tous les phénomènes électriques apparaissant dans les semiconducteurs par dopage, compensation, capture d'électrons sont ainsi fortement dépendants de la diffusion d'impuretés et plus généralement de la présence d'imperfections ionisées.

L'interaction entre imperfections peut également modifier les propriétés du cristal.

Ainsi la solubilité d'un élément est influencée par la présence d'autres éléments : la solubilité du lithium (donneur) croît en présence d'accepteurs et décroît avec la concentration de donneurs ; le lithium forme avec le zinc et l'oxygène des complexes stables respectivement jusqu'à 400° C et à la température ambiante, ce qui réduit le coefficient de diffusion du lithium d'un facteur de l'ordre de  $10^6$  et  $10^2$  respectivement<sup>(54-56)</sup>.

Les propriétés électriques sont également affectées par ces interactions. L'oxygène isolé se trouve dans un site interstitiel et est électriquement inactif<sup>(56)</sup>. Le recuit du silicium à 450° C, du germanium à 400° C fait apparaître des niveaux donneurs dépendant de la présence d'oxygène<sup>(58,59)</sup>. Ces niveaux disparaissent après recuit à température plus élevée. Ces recuits affectent également les propriétés optiques du germanium et du silicium.



Les défauts ponctuels ionisés se comportent comme les atomes d'impuretés et forment avec ceux-ci de nombreux complexes. Watkins, Corbett et McDonald<sup>(60)</sup> observent plusieurs bandes d'absorption infrarouge qui se développent au recuit d'échantillons irradiés par des électrons ; parmi ces défauts, ils identifient une paire lacune-oxygène. Weltzin et Swalin<sup>(61)</sup> montrent que ces paires lacune-oxygène ont une énergie de liaison de l'ordre de 0,6 eV et qu'elles agissent comme centre de nucléation dans la précipitation du lithium.

Ces quelques expériences suffisent à montrer le rôle important joué par les défauts ponctuels dans les semiconducteurs. Leur influence se manifeste d'une part par l'introduction de niveaux d'énergie dans la bande interdite et d'autre part par leur interaction avec d'autres défauts. Or l'interprétation de ces phénomènes nécessite la connaissance de la nature, des propriétés et de la concentration de ces défauts ponctuels. Aussi font-ils l'objet de nombreuses études quant à leur énergie de formation et à leurs propriétés (nature, stabilité, mobilité).

#### 4.1.2 - Défauts créés par irradiation.

Plusieurs auteurs ont étudié récemment le recuit de défauts créés par irradiation : en particulier des études très complètes ont été conduites sur le silicium par Corbett, Watkins et McDonald. Whan, remarquant que les propriétés des défauts du germanium déduites d'expériences de trempe sont très différentes de celles résultant des études de Watkins et Corbett sur le silicium, a entrepris une étude des défauts d'irradiation sur le germanium. Cependant la nature des défauts observés dépend des conditions expérimentales d'irradiation (nature du bombardement et des impuretés présentes, température d'irradiation) : ceci résulte de la nature des défauts primaires et de recuits possibles pendant l'irradiation. Ainsi l'irradiation de l'échantillon par des électrons d'énergie inférieure à quelques MeV ou par un rayonnement  $\gamma$  produit des paires de Frenkel alors



que les neutrons perturbent des zones plus vastes : il y a alors création de clusters de défauts plus complexes.

Les mesures de longueur après irradiation de Vook<sup>(62)</sup> ont été reprises avec une plus grande précision par North et Buschert<sup>(63)</sup> sur des échantillons de germanium intrinsèque bombardés à la température de l'hélium et de l'azote liquide par un faisceau d'électrons de 4,5 MeV. L'observation d'une saturation pour un flux d'électrons croissant et d'une restauration complète des propriétés après un recuit d'une semaine à température ambiante est interprétée par le modèle suivant: le défaut primaire serait une bilacune entourée par deux interstitiels mobiles à basse température ; ceux-ci précipitent sur les dislocations : on rend compte ainsi de l'addition de deux volumes atomiques par défaut créé. La mobilité des interstitiels rent compte également de la saturation. La restauration à température ambiante est interprétée par les auteurs soit en supposant les bilacunes mobiles à température ambiante, soit en supposant que la bilacune s'est scindée en deux monolacunes. Les différentes hypothèses faites sur la mobilité des défauts sont confirmées par des études d'absorption infrarouge ou par résonance paramagnétique, en particulier celles de Corbett et Watkins sur le silicium<sup>(64-68)</sup> qui irradient les échantillons par un faisceau d'électrons de 1,5 MeV. Ces auteurs suggèrent que les interstitiels sont mobiles à température inférieure à 4°K. Cette grande mobilité des atomes interstitiels apparait dans les expériences de trempe de Vavilov, Akimchenko et Plotnikov<sup>(10,11)</sup> effectuées sur des échantillons sans dislocations. Watkins et Corbett observent deux stades de recuit à 65 et 120° K qui correspondent à la formation de paires lacune-oxygène ; ces stades sont associés à la migration des lacunes chargées négativement et des lacunes neutres ; les énergies de migration sont de 0,1 eV et 0,33 eV respectivement. D'autre part ils montrent la stabilité des bilacunes à température ambiante. Ramdas et Rao<sup>(69)</sup> observent des paires lacune-oxygène après irradiation par des neutrons à température ambiante.



Des études similaires ont été conduites par Whan sur des échantillons de germanium, contenant de l'oxygène, soumis à un bombardement d'électrons de 2 MeV à 25 et 80° K<sup>(70,71)</sup> et irradiés par des neutrons à -50° C<sup>(72)</sup>. Après irradiation par des électrons, Whan observe les bandes d'absorption infrarouge. Celles-ci se développent entre 58 et 73° K d'une part et vers 120°K d'autre part. Ces recuits analogues à ceux du silicium sont interprétés par la migration des lacunes qui forment des complexes avec l'oxygène ; le premier stade de recuit correspondrait au stade observé par Klontz et McKay<sup>(73)</sup> dans le germanium type n et associé à une énergie d'activation de 0,1 à 0,2 eV.

Cette similitude de comportement du germanium et du silicium après irradiation est confirmée partiellement par Baldwin<sup>(74)</sup> qui observe, après irradiation du germanium à température ambiante par des électrons de 2 MeV, des pics de résonance paramagnétique semblables à ceux que Corbett et Watkins attribuent aux paires lacune-oxygène du silicium. Une bande d'absorption infrarouge associée à l'oxygène substitutionnel est également observée après irradiation par des électrons de 40 MeV<sup>(75)</sup> ; cette bande disparaît vers 100-150° C<sup>(71,76)</sup>.

D'autres complexes apparaissent à température ambiante : en particulier les échantillons de germanium dopés à l'oxygène de Whan et ceux dopés à l'antimoine de Pigg et Crawford<sup>(77)</sup> présentent tous deux des formations de complexes à température ambiante et vers 100° C. Pigg et Crawford interprètent ce second stade par la dissociation des paires lacune-antimoine et la formation de complexe antimoine-bilacune. Whan pense que ce stade est probablement associé à la migration des bilacunes, avec une énergie de 1,2 eV comparable à celle rapportée dans le silicium par Watkins et Corbett<sup>(67)</sup>. Les propriétés des défauts dans le silicium et le germanium seraient donc comparables, à savoir :



- interstitiels mobiles à 4° K avec une énergie de migration de l'ordre de 0,02 eV
- lacunes mobiles à 140° K avec une énergie de migration de l'ordre de 0,33 eV
- bilacunes mobiles à 0° C avec une énergie de migration de l'ordre de 1,2 à 1,3 eV

#### 4.1.3 - Défauts retenus par trempe.

La trempe d'échantillons de germanium ou de silicium fait généralement apparaître des niveaux accepteurs (semiconducteurs type n) ou des niveaux donneurs (semiconducteurs type p). Cependant ces expériences conduisent à des concentrations de défauts au point de fusion assez différentes ; de même l'accord n'est pas fait sur la nature des défauts retenus par trempe . D'autre part les courbes de recuit sont généralement incompatibles avec des processus simples.

Melngailis et O'Hara<sup>(9)</sup>, pour interpréter ce manque de cohérence des résultats expérimentaux, calculent la concentration de défauts retenus par trempe à l'air (refroidissement par radiation). Ce calcul, conduit en admettant pour valeur de l'énergie de formation et de migration du défaut respectivement 2 et 1 eV, montre que :

- si la surface est le seul puits de défauts ponctuels, on retiendra par trempe les 3/4 des lacunes formées dans un échantillon de 0,1cm de diamètre. Si le diamètre est plus faible, la part de défauts retenus décroît rapidement.
- Si le cristal contient  $10^5$  dislocations par centimètre carré, les lacunes ne seront pas observées. Ce calcul est confirmé par les mesures de Logan<sup>(78-80)</sup>, de Hiraki et Suita<sup>(81,82)</sup> qui montrent qu'il est impossible de tremper des niveaux accepteurs si la densité de dislocation est supérieure à  $10^6$  dislocations par  $\text{cm}^2$  et qu'on ne peut tremper plus de  $10^{14}$  accepteurs par  $\text{cm}^3$ , soit une concentration de  $2 \cdot 10^{-9}$  par atome si la densité



TABLEAU V

Energie de formation et de diffusion  
des lacunes dans le germanium

T: crempée  
D: diffusion en crempée  
R: radiotraceurs

| Méthode | Type de défaut        | $E_f$<br>eV | Terme entropique<br>$-3 \log \omega$ | Concentration au p.<br>de fusion<br>$\text{cm}^{-3}$                     | $E_m$<br>eV | $E_d$<br>eV | Remarque | AUTEUR                     | Année |
|---------|-----------------------|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|----------|----------------------------|-------|
| T       | lacunes               | 1,8         | $10^{22}$                            | $3,2 \cdot 10^{14}$                                                      |             |             |          | LOGAN (78)                 | 1953  |
| T       |                       | 2,15        | $10^{24}$                            | $1,1 \cdot 10^{15}$                                                      |             |             |          | MAYBURG, RO-<br>TONDI (83) | 1953  |
| T       | défauts<br>de Frenkel | 2,01        | $3 \cdot 10^{23}$                    | $1,4 \cdot 10^{15}$                                                      |             |             |          | MAYBURG (34)               | 1954  |
| T       |                       |             |                                      | $1 \text{ à } 3 \cdot 10^{13}$                                           |             |             | à 900° C | HOPKINS<br>CLARKE (86)     | 1955  |
| T       | lacunes               | 2,0         | $1,3 \cdot 10^{24}$                  | $6 \cdot 10^{15}$                                                        |             |             |          | LOGAN (80)                 | 1956  |
| T       | lacunes               | 1,9         | $3,7 \cdot 10^{23}$                  | $4,5 \cdot 10^{15}$                                                      | 1,2         | 3,1         |          | HIRAKI, SUTP.<br>(51)      | 1963  |
| T.D     | lacunes               | 1,9         | $1,85 \cdot 10^{23}$                 | $2,2 \cdot 10^{15}$                                                      | 1,2         | 3,1         |          | HIRAKI (82)                | 1966  |
| D       |                       | $> 1,8$     |                                      |                                                                          |             |             |          | TWEET (91)                 | 1957  |
| D       | cluster<br>lacunes    | $> 1,7$     |                                      | $3 \text{ à } 4 \cdot 10^{15}$                                           |             |             |          | TWEET (92)                 | 1959  |
| T<br>D  | clusters<br>lacunes   |             |                                      | $7 \cdot 10^{14}$<br>$5 \cdot 10^{15}$<br>$3 \text{ à } 5 \cdot 10^{15}$ |             |             | à 870° C | FULLER, WOLF<br>SPIRN (93) | 1965  |
| R       |                       |             |                                      |                                                                          |             | 3 eV        |          | LETAU (96)                 | 1956  |
| D       |                       |             |                                      |                                                                          |             | 2,94        |          | PENNING (94)               | 1958  |
| T       | lacunes               | 1,9         | $7,2 \cdot 10^{24}$                  | $8,7 \cdot 10^{15}$                                                      |             |             |          | SAMUELSON (87)             | 1967  |



de dislocation est de l'ordre de  $10^5/\text{cm}^2$ . Ces expériences de trempe effectuées dans l'éthylène glycol assurent un refroidissement plus rapide que la trempe à l'air envisagée par Melngaillis et O'Hara. De même les expériences de Vavilov<sup>(10-12)</sup> montrent que les atomes interstitiels ne sont pas retenus par trempe.

Melngaillis et O'Hara pensent donc que les niveaux accepteurs observés après trempe résultent plutôt d'impuretés chimiques que de défauts ponctuels. Les expériences de trempe d'échantillons de germanium sont donc vraisemblablement très sensibles aux conditions expérimentales (densité de dislocations, atomes étrangers présents dans l'échantillon, pollution possible, vitesse de trempe). Il faut cependant remarquer que ces mesures conduisent à des valeurs de l'énergie de formation voisines, quoique les concentrations observées au point de fusion soient très différentes. (Cf. tableau V).

Le recuit des défauts trempés ne peut généralement s'interpréter simplement par l'élimination des défauts sur des puits fixes. Ces courbes de recuit dépendent de la température<sup>(79,84)</sup>, du nombre de niveaux trempés<sup>(79)</sup>, de la présence d'atomes de cuivre même en faible concentration<sup>(79)</sup>, de la densité de dislocation<sup>(82)</sup>, du nombre initial de niveaux<sup>(85)</sup>. Seul Hiraki<sup>(82)</sup> observe des courbes de recuit exponentielles dans le cas d'échantillons à forte densité de dislocations ( $10^4$  à  $10^5$  par  $\text{cm}^2$ ). Le recuit se complique dans le cas d'échantillons à faible densité de dislocations (inférieure à  $10^3$  par  $\text{cm}^2$ ).

Quelques auteurs ont proposé des modèles pour expliquer ces courbes de recuit. Ainsi, Hiraki<sup>(82)</sup> interprète les recuits d'échantillons à grande densité de dislocations par la diffusion de lacunes ; il ne propose cependant aucun modèle dans le cas des courbes non exponentielles qu'il observe sur des échantillons à faible densité de dislocations. Mayburg<sup>(84)</sup> pense que les défauts trempés seraient des paires lacune-interstitiels ; pendant les recuits à température inférieure à  $500^\circ \text{C}$ , les interstitiels s'épingleraient sur les dislocations ; ils se libèreraient à plus haute



température et seraient annihilés par les lacunes. Bemski et Dias<sup>(85)</sup> suggèrent la formation de paires ou de défauts plus complexes pendant le recuit. Il semble vraisemblable, à la lumière des études récentes des défauts créés par irradiation, que l'interprétation de ces courbes de recuit devra faire intervenir la formation de complexes et leur stabilité ; cependant ces courbes ne sont pas encore expliquées de manière très satisfaisante.

De plus la nature du défaut trempé n'est pas fermement établie. La plupart des auteurs ont observé des niveaux accepteurs après trempe de germanium n ou p<sup>(78-84,86,87)</sup> ; ils sont attribués à la présence de lacunes<sup>(78-82,86,87)</sup> ou de défauts de Frenkel<sup>(84)</sup>. Cependant Gallagher<sup>(89)</sup> et Bemski, Dias<sup>(85)</sup> retiennent des niveaux donneurs par trempe d'un échantillon de silicium p. L'énergie de migration (0,3 eV) et le fort coefficient de diffusion à température ambiante ( $1,2 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s) de ces niveaux conduisent Bemski et Dias à les attribuer à la présence d'interstitiels. Elstner et Kamprath<sup>(88)</sup> reprenant récemment cette expérience n'observent pas de recuit à température ambiante et attribuent ces niveaux donneurs à des clusters de 4 à 6 lacunes qui se formeraient pendant la trempe. Cette hypothèse avait déjà été émise par Tweet<sup>(91,92)</sup> et Fuller<sup>(93)</sup> pour interpréter leurs mesures sur le germanium. Elle est à mettre en relation avec celle de Ghoshtagore<sup>(90)</sup> qui propose un mécanisme de diffusion par bilacune. Cette hypothèse est compatible avec les renseignements connus sur les défauts (énergie de liaison et de migration des bilacunes, énergie d'autodiffusion) et d'autre part supprime le désaccord existant entre mesures après irradiation et mesures après trempe : en particulier elle rend compte de la mobilité des défauts trempés.

#### 4.1.4 - Précipitation et autodiffusion.

Les études des défauts ponctuels dans les semiconducteurs par précipitation de cuivre sont fondées sur le modèle de diffusion dissociative ; les atomes de cuivre interstitiel (coefficient de diffusion important) sont en équilibre avec les lacunes



et les atomes de cuivre en substitution (solubilité importante, coefficient de diffusion faible). L'étude de la cinétique de recuit après diffusion de cuivre ou de nickel<sup>(82,94)</sup> montre que l'on peut atteindre l'énergie d'autodiffusion ou l'énergie de diffusion des lacunes, selon la densité de dislocations.

Ces études de précipitation, comme celles d'autodiffusion par radiotraceurs conduisent à des résultats cohérents avec ceux obtenus par trempe. (Cf. Tableau V).

#### 4.1.5 - Conclusion.

On a reporté dans le tableau VI les estimations théoriques des énergies de formation et de migration des défauts ponctuels dans les semiconducteurs et dans le tableau VII les valeurs moyennes de ces énergies résultant de calculs théoriques, d'expériences de trempe et d'irradiation).

On remarque le désaccord existant entre étude après irradiation d'une part et mesure après trempe et calcul théorique d'autre part

TABLEAU VI

Estimation théorique des énergies de formation et de migration des défauts ponctuels dans les semiconducteurs, en eV

|    | $E_f^v$                     | $E_m^v$          | $E_f^i$      | $E_m^i$              | AUTEURS                                                               |
|----|-----------------------------|------------------|--------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Ge | 2,07<br>1,62 - 2,54<br>1,91 | 0,95<br><br>0,98 | <br><br>0,93 | <br><br>0,44<br>0,25 | SWALIN (95)<br>SHOLZ, SEEGER (5-7)<br>BENNEMANN (3,4)<br>HASIGUTI (2) |
| Si | 2,32<br>2,13                | 1,06<br>1,09     | <br>1,09     | 0,51<br>0,22         | SWALIN (95)<br>BENNEMANN (3,4)<br>HASIGUTI                            |



TABLEAU VII

Ordre de grandeur de l'énergie de formation et de migration des défauts ponctuels dans le germanium.

|                      | $E_f^V$ | $E_f^i$ | $E_m^V$ | $E_m^i$        |              |
|----------------------|---------|---------|---------|----------------|--------------|
| estimation théorique | 2 eV    | 1 eV    | 1 eV    | à 0,25<br>0,44 | Cf. tabl. VI |
| trempe               | 2 eV    |         | 1,2 eV* |                | Cf. tabl. V  |
| irradiation          |         |         | 0,3-0,4 | 0,1            | Cf. 4.1.2    |

\* Les interprétations les plus récentes attribuent ces valeurs aux bilacunes.

Ce désaccord peut être partiellement réduit en admettant que les défauts se groupent en amas pendant la trempe.

Il apparaît de même un désaccord quant aux résultats et à l'interprétation des expériences de trempe et d'autodiffusion qui seules fournissent actuellement des mesures des énergies de formation des défauts.

D'autre part la grande mobilité des interstitiels et les expériences de Vavilov<sup>(10-12)</sup> permettent de penser que les interstitiels ne sont pas fixés par la trempe.

Les mesures à l'équilibre thermique ne sont pas sujettes aux principales critiques faites aux expériences de trempe, à savoir :

- représentativité de la distribution de défauts après trempe (formation de cluster, possibilité de tremper les atomes interstitiels).



- influence des conditions expérimentales sur la concentration de défauts retenus (densité de dislocations, vitesse de trempe, pollution de l'échantillon).

#### 4.2 - Etude expérimentale.

Les mesures des coefficients de dilatation ont été effectuées sur un barreau de germanium type n de haute pureté. Ce monocristal de 65 cm de longueur contient 6 à 9 000 dislocations par  $\text{cm}^2$ . L'axe du barreau coïncide avec la direction cristallographique  $[1.1.1]$ . La résistivité moyenne initiale est de l'ordre de  $60 \Omega \text{ cm}$ , correspondant à une densité de porteurs égale à  $10^{13}$  par  $\text{cm}^3$  à la température ambiante, soit  $2.10^{-10}$  en concentration atomique.

L'étude du germanium implique certaines conditions particulières d'utilisation de l'appareillage liées :

- aux propriétés mécaniques qui posent le problème des repères de visée optique
- à un coefficient de diffusion des principales impuretés élevé
- à une température de fusion élevée et à l'absorption des rayons X par le cristal et à la vaporisation du germanium à haute température qui impose de travailler sous atmosphère d'hélium. Il en résulte une plus grande difficulté d'obtention des paliers de température.

##### 4.2.1 - Pureté de l'échantillon.

Les atomes étrangers ont une influence marquée sur les propriétés des semiconducteurs ; il est alors nécessaire d'en contrôler la concentration, d'autant plus que les cycles de chauffage sont longs et que le coefficient de diffusion de certaines impuretés est très élevé.



Les impuretés peuvent se classer en deux groupes :

- éléments diffusant sous forme substitutionnelle : ce sont principalement les éléments des colonnes III et V de la classification périodique. Leur énergie d'activation pour la diffusion est de l'ordre de 2 eV à 3 eV et le coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s vers 900° C. En revanche leur solubilité est importante ( $10^{18}$  à  $10^{20}$  atomes par cm<sup>3</sup>).
- éléments diffusant sous forme interstitielle. Il s'agit des éléments de la première colonne et des éléments de transition. Leur faible solubilité ( $10^{15}$  à  $10^{16}$  atomes par cm<sup>3</sup> à 900° C) est associée à un coefficient de diffusion important ( $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s à 900° C).

Le principal contaminant est le cuivre. Plusieurs traitements ont été proposés pour éliminer les atomes contenus dans l'échantillon<sup>(82,97-99)</sup>. La purification de surface est obtenue par une attaque chimique. Avant chauffage, le barreau est attaqué par une solution de cyanure de potassium, rincé soigneusement à l'eau distillée, rapidement séché et placé immédiatement sous vide dans le tube laboratoire du four. Ce traitement a pour but d'éliminer les impuretés de la surface qui pourraient diffuser dans le barreau pendant le traitement thermique.

D'autre part l'étanchéité du tube laboratoire n'étant pas parfaite, les cycles de chauffage sont effectués sous atmosphère d'hélium (1,25 at.). L'hélium est préalablement purifié dans l'installation décrite plus haut (Cf. fig. 4). Plusieurs rinçages du four avec de l'hélium purifié permettent d'en éliminer l'air résiduel après pompage. De plus, un ruban de tantale placé dans le four piège les traces d'oxygène qui pourraient y subsister. Toutes ces précautions se sont avérées nécessaires pour conserver au germanium une pureté acceptable. Un traitement thermique de 35 jours, dont une moitié à des températures s'échelonnant entre 450°C et le point de fusion, conserve au barreau une résistivité de 8 Ω cm correspondant à une concentration de porteurs de  $6.10^{-9}$  à température ambiante.



#### 4.2.2 - Equilibre thermique du four.

La présence d'hélium perturbe l'équilibre thermique du four. Les convections au niveau de la fenêtre permettant le passage des rayons X produisent un refroidissement très localisé du barreau ; il n'a pas été possible de compenser parfaitement ces pertes par le chauffage annexe prévu. Cependant l'amplitude de cet écart de température a été limitée en fractionnant le courant de convection ; pour ce faire, nous avons placé, dans le cône d'entrée des rayons X, trois plaquettes de silice limitant des bourres de laine de quartz. L'écart entre température moyenne du barreau et température au point d'impact des rayons X est ainsi inférieure à  $0,4^{\circ}\text{C}$  ; la température des extrémités du barreau, sur une distance de 2 à 3 cm, est alors inférieure à la température moyenne de 1 à  $2^{\circ}\text{C}$  et ce au voisinage du point de fusion.

Il faut remarquer cependant que le coefficient de dilatation du germanium étant environ 3 fois plus petit que celui de l'aluminium, la définition des paliers de température peut être moins stricte (Cf. Chap. 2.5 ) et que d'autre part la température moyenne du barreau est obtenue à partir de mesures de température faites de 2 en 2cm ; il en résulte que l'erreur sur la température n'est pas plus importante dans le cas du germanium que dans le cas de l'aluminium, malgré la définition plus lâche des paliers de température.

#### 4.2.3 - Mesure des coefficients de dilatation.

Il n'a pas été possible de conserver les empreintes de dureté comme repères optiques, les arêtes s'écaillant sous l'effet de la pression du diamant. Les repères de visée retenus sont obtenus de la manière suivante : une fraise diamantée creuse un sillon large de 2mm et profond d'environ 2mm ; les écailles apparaissant sur les arêtes sont éliminées par polissage manuel ; un travail patient et minutieux permet d'obtenir une arête nette



séparant une zone éclairée d'une zone plus sombre (Cf. fig. 11). Deux marques longitudinales définissent l'axe de mesure. La visée de ces arêtes à l'aide des microscopes se fait dans les conditions de précision souhaitées. La distance entre repères de visée, mesurée à 25° C est de  $L_0 = 499,42 \pm 0,05$  mm. Les mesures du coefficient de dilatation macroscopique moyen entre 25° C et la température T ont été effectuées selon la méthode décrite ci-dessus. Les mesures de paramètre cristallin sont obtenues en suivant sur le film de déplacement de la raie  $K_{\alpha 2}$  du fer sur les plans (110) du cristal ; les temps de pose varient de 6 à 30mn ; la température au centre du barreau est maintenue constante à  $\pm 0,1^\circ$  C pendant tout ce temps.

#### 4.3 - Résultats.

##### 4.3.1 - Coefficient de dilatation macroscopique.

Les mesures ont été effectuées entre 20 et 930° C de 40 en 40° C environ en deux cycles de chauffage distincts.

Le coefficient de dilatation moyen  $\frac{\Delta L}{L}(T)$ , calculé entre la température de référence  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  et la température T est obtenu en utilisant globalement l'ensemble des 52 mesures de longueur (Cf. Chap. 3.1). L'ajustement par un polynôme du 4° degré est valable de 20 à 930° C : ses coefficients sont, si les températures sont exprimées en degré celsius.

|                |                             |
|----------------|-----------------------------|
| terme constant | - 0,1472.10 <sup>-3</sup>   |
| 1e degré       | + 0,158498.10 <sup>-5</sup> |
| 2e degré       | + 0,15078.10 <sup>-8</sup>  |
| 3e degré       | - 0,3099.10 <sup>-12</sup>  |
| 4e degré       | + 0,1232.10 <sup>-15</sup>  |



Le tableau VIII présente les valeurs du coefficient de dilatation macroscopique calculées à l'aide de l'ajustement polynomial et la courbe est représentée à la figure 21.

La figure 22 montre les écarts entre valeur de  $\frac{\Delta L}{L_0}$  mesurée et valeur calculée à l'aide de l'ajustement polynomial. L'hypothèse de normalité de cette distribution est vérifiée par un test du  $\chi^2$  au risque 5%.

L'erreur standard sur la mesure de  $\frac{\Delta L}{L_0}$  est égale à  $0,87 \cdot 10^{-5}$  et l'erreur probable à  $0,54 \cdot 10^{-5}$ . L'écart maximum observé entre valeur mesurée et valeur calculée est de 12,6 microns correspondant à une différence sur  $\frac{\Delta L}{L_0}$  de  $2,5 \cdot 10^{-5}$ .

TABEAU VIII

Coefficient de dilatation macroscopique moyen entre  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  et  $T$

| $T^\circ\text{C}$ | $\frac{L}{L_0} \cdot 10^5$ | $T^\circ\text{C}$ | $\frac{L}{L_0} \cdot 10^5$ |
|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|
| 50                | 14,9                       | 525               | 330,4                      |
| 100               | 45,2                       | 550               | 348,6                      |
| 150               | 76,3                       | 575               | 367,0                      |
| 175               | 92,1                       | 600               | 385,5                      |
| 200               | 108,1                      | 625               | 404,1                      |
| 225               | 124,2                      | 650               | 422,9                      |
| 250               | 140,5                      | 675               | 441,9                      |
| 275               | 157,0                      | 700               | 461,0                      |
| 300               | 173,6                      | 725               | 480,2                      |
| 325               | 190,4                      | 750               | 500,0                      |
| 350               | 207,4                      | 775               | 519,2                      |
| 375               | 224,5                      | 800               | 538,9                      |
| 400               | 241,7                      | 825               | 558,8                      |
| 425               | 259,2                      | 850               | 578,9                      |
| 450               | 276,7                      | 875               | 599,1                      |
| 475               | 294,5                      | 900               | 619,4                      |
| 500               | 312,4                      | 925               | 639,9                      |



Il faut noter que les mesures de dilatation effectuées au cours de la descente en température se placent systématiquement au-dessus de la courbe obtenue pendant la montée en température. Cette dilatation résiduelle est également apparue lors des mesures sur l'aluminium. Elle a également été observée par Feder et Nowick<sup>(15)</sup> sur l'aluminium, Van Duijn et Van Galen<sup>(13)</sup> sur le plomb. Il semble que cette déformation permanente n'apparaisse qu'après chauffage de l'échantillon à une température voisine du point de fusion ; Feder et Nowick l'interprètent par un fluage à haute température.

Cet écart est de l'ordre de 10 à 20 microns soit, sur le coefficient de dilatation de  $2 \text{ à } 4.10^{-5}$ . Cette dilatation résiduelle est relativement faible et, compte-tenu de la précision des mesures, il n'est pas possible d'en donner une valeur moyenne et d'en vérifier la constante. D'autre part elle est trop faible pour pouvoir être contrôlée sur la longueur du barreau mesurée au cathétomètre. Ces points expérimentaux obtenus au refroidissement sont reportés à la figure 22.

Cependant cette dilatation résiduelle n'affecte pas le coefficient de dilatation, compte-tenu de la précision de nos mesures. On remarque (Cf. fig. 22) que les courbes résultant de montée en température distinctes restent superposables. L'étude systématique de ce phénomène, qui aurait nécessité de nombreux cycles de chauffage et dont l'importance est à la limite de la précision de nos mesures, n'a pas été entreprise.

#### 4.3.2 - Coefficient de dilatation du paramètre cristallin.

Ces mesures ont été perturbées par une vaporisation de l'échantillon au niveau de la fenêtre d'entrée des rayons X. Les valeurs mesurées par relevé topographique des paramètres géométriques de la réflexion X (Cf. fig. 9) sont les suivantes :

$$\therefore \frac{\pi}{2} - \varphi = 0,5033 \quad \text{radians} \quad b = 28 \text{ mm} \quad h = 663,5 \text{ mm}$$

Les valeurs calculées étant :

$$\frac{\pi}{2} - \varphi = 0,53 \text{ } 6204 \text{ radians} \quad b = 45,12 \text{ mm} \quad h = 647,16 \text{ mm}$$



L'écart entre valeur mesurée et valeur calculée de la distance échantillon-plaque photo est trop importante pour apparaître comme une erreur de mesure. Cette différence est donc introduite par une erreur systématique sur la détermination de la position du faisceau réfléchi (Cf. 3.2.3). Les figures 23 et 24 représentent respectivement les valeurs de  $\frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0}$  calculées à l'aide des paramètres géométriques calculés par l'ajustement et mesurés par relevé topographique. L'analyse des diverses causes susceptibles d'interpréter cet écart montre que l'ordre de grandeur de cette différence ne peut s'expliquer que par une modification du coefficient de dilatation. Novikova<sup>(100)</sup>, déduit de mesures du coefficient de dilatation à basse température que l'introduction de centres électriquement actifs abaisse le coefficient de dilatation de 1 à 2%. Cet ordre de grandeur se retrouve sur la fig. 24. Nous avons effectivement observé une décroissance de la résistivité de l'échantillon de germanium à une valeur inférieure à  $1 \Omega \text{ cm}$ . Cette pollution n'a pu intervenir qu'après le second cycle de mesure macroscopique car on n'observe pas de différence entre ces deux séries de mesures. Effectivement l'ajustement d'une série de mesures du paramètre cristallin effectué avant la pollution conduit à des paramètres géométriques de la réflexion comparables aux valeurs mesurées.

L'analyse de ces courbes est, de plus, compliquée par la vaporisation de l'échantillon survenue vers  $700^\circ \text{ C}$  ; elle se traduit par la décroissance des courbes  $(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a})(T)$  à partir de cette température. Cependant si nous ne connaissons pas la variation de la distance h échantillon-plaque photographique en fonction de la température, nous pouvons néanmoins en obtenir deux estimations pour la température de fusion. En effet après mesure au voisinage du point de fusion, la température décroît rapidement ; la température est passée de  $930^\circ \text{ C}$  à  $700^\circ \text{ C}$  en quelques heures, de sorte que la vaporisation s'est manifestée essentiellement pendant la partie ascendante du cycle de chauffage. La variation de la distance h due à la vaporisation pourra donc être estimée par mesure sur l'échan-



tillon d'une part et d'autre part à l'aide de l'écart entre mesures faites lors de la montée en température et mesures effectuées à la descente. La première estimation est moins précise que la seconde, cependant elle confirme par son ordre de grandeur que la décroissance apparaissant sur les courbes des figures 24 et 25 est due à la vaporisation de l'échantillon.

L'étude de la différence  $\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}$  devrait être faite sur la courbe de la figure 23 déterminée à partir des valeurs mesurées des paramètres géométriques. Cependant nous pouvons considérer la variation du coefficient de dilatation comme une erreur systématique qui sera corrigée par l'ajustement mathématique (Cf. 3.2 ) et examiner alors la courbe  $\frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0}$  déterminée à l'aide des paramètres géométriques calculés, ce qui rend immédiate l'extrapolation de la courbe. La figure 25 montre le schéma d'analyse de cette courbe. On remarque que la moyenne des écarts entre points établis lors de la montée en température et lors de la descente ( $15,6 \cdot 10^{-5}$ ) est du même ordre que l'écart entre les mesures faites au voisinage du point de fusion et l'extrapolation de l'ajustement ( $15 \text{ à } 16 \cdot 10^{-5}$ ). Il en résulte que la concentration de défauts au point de fusion est vraisemblablement inférieure à quelques  $10^{-5}$ .

D'autre part le premier cycle de mesure du paramètre effectué avant la pollution du barreau montre des valeurs du coefficient de dilatation du paramètre plus grandes après chauffage du barreau au voisinage du point de fusion ; les valeurs extrêmes de ces quatre écarts sont  $0,4 \cdot 10^{-5}$  et  $3,0 \cdot 10^{-5}$ . Cette observation peut être mise en relation avec l'accroissement du coefficient de dilatation macroscopique après chauffage au point de fusion, ce qui impliquerait alors que la dilatation résiduelle est due à un accroissement du paramètre cristallin. Cependant il n'est pas possible de conclure sur ce point, l'ordre de grandeur du phénomène étant à la limite des erreurs expérimentales et d'autre part l'écart



entre valeurs du coefficient de dilatation du paramètre cristallin pouvant être dû à une variation de la distance échantillon- plaque photographique.

#### 4.3.3 - Discussion.

Les études de dilatation du germanium aux températures supérieures à l'ambiante sont rares. Straumanis et Aka<sup>(101,102)</sup> ont étudié par les rayons X la variation du paramètre cristallin du germanium entre 10 et 50° C. Le coefficient de dilatation moyen entre 30 et 50° C calculé à partir de leurs mesures ( $11,88 \cdot 10^{-5}$ ) est en très bon accord avec le coefficient calculé à l'aide de nos mesures ( $11,57 \cdot 10^{-5}$ ). Les valeurs du coefficient de dilatation moyen entre 25° C et la température T, calculés à partir de l'équation de Shaw Nan et Liu Yi-Huan<sup>(103)</sup> et à partir des valeurs données par le Handbook sont rassemblées dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Coefficient de dilatation moyen  $\times 10^5$

| T° C | a     | b     | c     |
|------|-------|-------|-------|
| 75   | 30,0  |       | 29,2  |
| 125  | 60,7  |       | 59,8  |
| 150  | 76,3  | 67,1  |       |
| 225  | 124,2 | 111,7 | 123,2 |
| 325  | 190,4 |       | 189,2 |
| 350  | 207,4 | 195,4 |       |
| 400  | 241,7 | 232,3 |       |
| 425  | 259,2 |       | 257,2 |
| 525  | 330,4 | 332,7 | 327,7 |
| 650  | 422,9 | 443,0 |       |
| 725  | 480,2 |       | 467,8 |
| 800  | 538,9 | 581,3 |       |
| 900  | 619,4 | 671,4 |       |

a) Présent travail. b) Shaw Nan, Liu Yi-Huan<sup>(103)</sup> mesures de rayons X Ge 99,9999% c) Handbook.



L'accord avec les valeurs déduites du Handbook est très bon jusqu'à 500° C. En revanche le désaccord avec les mesures de Nan et Yi-Huan<sup>(10)</sup> données avec une précision de  $\pm 2.10^{-5}$  est très net.

L'analyse des courbes de dilatation macroscopique et du paramètre cristallin reste qualitative : elle montre cependant que la concentration de défauts au point de fusion doit être inférieure à quelques  $10^{-5}$ . Cette limite supérieure est donnée par la précision que l'on peut attendre de ces mesures au voisinage du point de fusion ; en fait, la concentration nulle est contenue dans cette plage. Cette estimation serait compatible avec un défaut prédominant de type lacune, compte-tenu des estimations théoriques ou résultant d'expériences de trempe. L'énergie de formation de 2 eV conduit à une valeur de terme  $\exp - \frac{E_f}{kT}$  au point de fusion de l'ordre de  $4.10^{-9}$ . La concentration de lacunes devrait donc être très inférieure à  $10^{-5}$ .

L'étude des courbes  $(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a})(T)$  établies d'une part à l'aide des paramètres géométriques de la réflexion mesurés et d'autre part à l'aide des paramètres ajustés conduit à des conclusions semblables. Elle confirme, dans ce cas particulier d'une modification du coefficient de dilatation du paramètre cristallin entre les deux séries de mesure, la faible influence des erreurs systématiques sur la détermination du coefficient de dilatation du paramètre cristallin à haute température.



CONCLUSION

La méthode dilatométrique a été appliquée à l'aluminium et au germanium.

- Les mesures ont été conduites sur l'aluminium à titre de test : elles ont montré que :
- d'une part la fécondité de cette méthode d'étude des défauts ponctuels,
  - d'autre part que l'appareillage, les méthodes de mesure et d'analyse des résultats utilisés permettent l'observation et la mesure de la concentration de défauts ponctuels.

Quant aux mesures effectuées sur le germanium, elles illustrent l'une des limites de la méthode : celle-ci, compte-tenu de la précision actuelle de nos mesures, ne permet pas d'observer des défauts dont la concentration au point de fusion est supérieure à quelques  $10^{-5}$ . Elles ont confirmé cependant l'estimation des incertitudes et en particulier le rôle des erreurs systématiques.

La méthode dilatométrique allie donc à une grande simplicité de principe une fécondité remarquable (observation du type de défauts et mesure directe de leur concentration). Sa mise en oeuvre est cependant assez délicate car elle exige d'effectuer les mesures à la limite de précision actuellement atteinte et des cycles de chauffage assez longs. Elle sera appliquée aux métaux hexagonaux par messieurs Malléjac et George.



# \_\_\_\_\_ A N N E X E I \_\_\_\_\_ -:-:-:-:-:-:-:-:-

## ERREUR DE REGLAGE DU DILATOMETRE A RAYONS X : HORIZONTALITE DU PLAN DE REFLEXION.

Les calculs sont effectués dans un système d'axes lié au dilatomètre :

Oz : axe de rotation du plateau mobile

L'axe Ox fait un angle  $\Theta$  avec le rayon incident So. Le réglage en position de réflexion sélective se fait alors par rotation de la normale au plan cristallographique de réflexion (Cf. fig. 8 et 13). Le réglage parfait du dilatomètre suppose que cette normale soit confondue avec l'axe Ox. La normale à la face de l'échantillon faisant un angle  $\alpha$  avec Ox, on fait subir au cristal une rotation d'angle  $\epsilon$  autour de Oz de sorte que la normale  $\overline{N}$  fasse un angle  $\Theta$  avec le rayon incident So.

$\epsilon$  est donc défini par la condition

$$\begin{aligned} \cos(\Theta - \epsilon) \cos \alpha &= \cos \Theta \quad \text{et les cosinus directeurs de la normale} \\ \overline{N} \text{ sont} \quad &\cos \alpha \cos \epsilon \\ &-\cos \alpha \sin \epsilon \\ &-\sin \alpha \end{aligned}$$

### 1. - Equation du rayon réfléchi.

Le rayon réfléchi OR est défini par les conditions

a)  $\overline{OR}$  appartient au plan déterminé par l'incident  $\overline{So}$  et la normale  $\overline{N}$ .

b) L'angle  $(OR, N)$  est égal à  $\Theta$



Si  $a$ ,  $b$  et  $c$  désignent les cosinus directeurs de  $OR$ , ces conditions s'expriment analytiquement sous la forme :

$$a) \sin \alpha [a \sin \theta + b \cos \theta] + c \cos \alpha \sin(\theta - \varepsilon) = 0$$

$$b) a \cos \alpha \cos \varepsilon - b \cos \alpha \sin \varepsilon - c \sin \alpha = \cos \theta$$

$$c) a^2 + b^2 + c^2 = 1$$

$$d) \cos(\theta - \varepsilon) \cos \alpha = \cos \theta$$

$\alpha$  et  $\varepsilon$  étant petits on recherchera  $a$ ,  $b$  et  $c$  sous forme de développement limité autour de  $\cos \theta$ ,  $\sin \theta$ ,  $0$ . La résolution sous cette forme de ce système de quatre équations conduit à :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \cotg \theta \cdot \alpha^2 + o(\alpha^2)$$

$$a = \cos \theta (1 - \alpha^2) + o(\alpha^2)$$

$$b = \sin \theta (1 - \cotg^2 \theta \alpha^2) + o(\alpha^2)$$

$$c = -2(\cos \theta) \cdot \alpha + o(\alpha^2)$$

## 2. - Trace du rayon réfléchi sur le plan du film.

Le plan du film  $F$  est un plan vertical faisant un angle  $\varphi$  avec le rayon incident  $So$  et à distance  $h$  de l'origine (Cf. fig. 8). L'équation de ce plan est donc de la forme

$$Y - Y_0 + AX = 0$$

avec  $A = \frac{1}{2} \frac{\sin 2\theta + \sin 2\varphi}{\cos^2 \theta - \sin^2 \varphi}$  et  $Y_0 = h \sqrt{1 + A^2}$

Les coordonnées du point  $R$  sont donc définies par le système

$$Y - Y_0 = -AX$$

$$\frac{X}{\cos \theta (1 - \alpha^2)} = \frac{Y}{\sin \theta (1 - \cotg^2 \theta \alpha^2)} = \frac{-Z}{2(\cos \theta) \alpha}$$



Si  $X(0)$ ,  $Y(0)$ ,  $Z(0)$  désignent les coordonnées du point  $r$  obtenues par la résolution du système précédent écrit pour  $\alpha = 0$ , on obtient :

$$X - X(0) = \frac{Y_0 \cos \theta (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)}{\sin \theta (A \cos \theta + \sin \theta)^2} \alpha^2$$

$$Y - Y(0) = A(X - X(0))$$

$$Z - Z(0) = -2X\alpha$$

En utilisant les valeurs de  $A$  et  $Y_0$ , le déplacement  $d$  de la raie  $X$  défini par  $d^2 = (X - X(0))^2 + (Y - Y(0))^2$  s'exprime en fonction du déplacement vertical  $\Delta z = Z - Z(0)$  sous la forme

$$d = \cotg 2\theta \times \frac{\Delta z^2}{h}$$



— A N N E X E    II —  
-:-:-:-:-:-:-:-:-

ESTIMATION DES PARAMETRES GEOMETRIQUES DE LA REFLEXION X.

Le vecteur  $\overline{\Delta p'}$  le plus probable est celui qui minimise la quantité  $S = \sum_n \{ g_n - f(\overline{p'}, x_n) \}^2$  (Cf. 3.2)

Le développement de  $f(\overline{p'}, x_n)$  autour de  $\overline{p_a}$  montre que  $\Delta p'_\alpha$  est solution du système I

$$\sum_\alpha A_{i\alpha}(\overline{p_a}, \overline{x}) \Delta p'_\alpha = T_i(\overline{p_a}, \overline{x})$$

$$\text{avec } A_{i\alpha} = \sum_n \left\{ \frac{\partial f}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} - (g_n - f) \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial p_i \partial p_\alpha} \right\} |_{\overline{p_a}, x_n}$$

$$\text{et } T_i = \sum_n \left\{ g_n - f(\overline{p_a}, x_n) \right\} \frac{\partial f}{\partial p_i}(\overline{p_a}, x_n)$$

et où  $\overline{x}$  est le vecteur à N dimensions dont les composantes sont les mesures de la variable X.

1. - Détermination de  $g_n$ .

$g_n$  est la valeur vraie de l'angle  $(\pi - 2\theta)$  à la température  $T_n$  calculée à partir des données de dilatation macroscopique. La loi de Bragg s'écrit :

$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 a_0 (1 + \frac{\Delta a}{a_0})} = \frac{\lambda \sqrt{H}}{2 a_0 (1 + \Delta L/L_0)} = R_n$$

$$\text{d'où } g_n = \pi - 2 \operatorname{Arctg} \left\{ \frac{R_n}{2} \cdot \left( 1 - \frac{R_n^2}{4} \right)^{-1/2} \right\}$$



2. - Détermination des dérivées.

$$f = \frac{\pi}{2} - \varphi + \text{Arc tg} \left( \frac{x-b}{h} \right) \quad (\text{Cf. fig. 8})$$

Les dérivées s'en déduisent immédiatement.

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = -1$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} = -\frac{h}{h^2 + (x-b)^2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial h} = -\frac{(x-b)}{h^2 + (x-b)^2}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi \partial p_\alpha} = 0$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial b^2} = -2 \frac{\partial f}{\partial h} \cdot \frac{\partial f}{\partial b}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial h^2} = 2 \frac{\partial f}{\partial h} \cdot \frac{\partial f}{\partial b}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial b \partial h} = \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)^2 - \left( \frac{\partial f}{\partial h} \right)^2$$



2. - Détermination des dérivées.

$$f = \frac{\pi}{2} - \varphi + \text{Arc tg} \left( \frac{x-b}{h} \right) \quad (\text{Cf. fig. 8})$$

Les dérivées s'en déduisent immédiatement.

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = -1$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} = -\frac{h}{h^2 + (x-b)^2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial h} = -\frac{(x-b)}{h^2 + (x-b)^2}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi \partial p_\alpha} = 0$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial b^2} = -2 \frac{\partial f}{\partial h} \frac{\partial f}{\partial b}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial h^2} = 2 \frac{\partial f}{\partial h} \cdot \frac{\partial f}{\partial b}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial b \partial h} = \left( \frac{\partial f}{\partial b} \right)^2 - \left( \frac{\partial f}{\partial h} \right)^2$$



# A N N E X E    I I I -:-:-:-:-

## ERREUR SYSTEMATIQUE LIEE A L'UTILISATION DU VECTEUR $\bar{p}'$

Nous avons montré que le vecteur  $\bar{p}'$  suit une loi normale à trois variables de moyenne  $\bar{p}$  (Cf. 3.2 ) ; mais afin d'alléger le calcul, nous le conduirons dans un espace à deux dimensions.

### 1. - Loi de probabilité du vecteur $\bar{p}'$ .

#### 1.1 - Simplification : loi normale à deux variables.

On remarque sur les expressions des dérivées (Cf. Annexe II) que la variation relative dans la plage d'ajustement de  $\frac{\partial f}{\partial b}$  est inférieure à  $2 \cdot 10^{-3}$ . Il en résulte que dans l'ajustement mathématique des courbes  $f(\bar{p}_a, x_n)$  et  $g(T_n)$  les paramètres  $\phi$  et  $b$  seront pratiquement équivalents.

Si nous supposons  $\frac{\partial f}{\partial b}$  constant, le système linéaire I (Cf. Annexe II) devient un système de deux équations à deux inconnues ( $\Delta p_1 = -4\phi + \frac{\partial f}{\partial b} \Delta b$  ,  $\Delta p_2 = \Delta h$  ) et dans ce cas le raisonnement fait en 3.2 reste valable à condition de considérer les vecteurs  $\bar{p}'$  et  $\bar{p}$  comme des vecteurs à deux dimensions. Donc, si nous posons  $\delta p_i = \Delta p'_i - \Delta p_i = p'_i - p_i$  la loi de probabilité du vecteur  $\Delta \bar{p}'$  s'écrira

$$dF = \frac{1}{2\pi\sqrt{1-\rho^2}} \cdot \frac{dp_1}{\sigma_1} \cdot \frac{dp_2}{\sigma_2} \exp - \left[ \frac{1}{2(1-\rho^2)} \left( \frac{\delta p_1^2}{\sigma_1^2} - \frac{2\rho\delta p_1\delta p_2}{\sigma_1\sigma_2} + \frac{\delta p_2^2}{\sigma_2^2} \right) \right]$$

où les variances  $\sigma_\alpha^2$  sont égales aux valeurs moyennes  $\langle \delta p_\alpha^2 \rangle$  de  $\delta p_\alpha^2$  et le coefficient de corrélation  $\rho = \frac{\langle \delta p_1 \delta p_2 \rangle}{\sigma_1 \cdot \sigma_2}$



1.2 - Estimation des coefficients de la loi de probabilité.

$\overline{\Delta p'}$  est solution du système I (Cf. Annexe II)

A la limite des itérations  $\overline{\Delta p'} = \overline{0}$ . Il en résulte que  $\overline{p'}$  et  $\overline{p}$  sont solution de :

$$T_i(\overline{p'}, \overline{x}) = 0$$

et  $T_i(\overline{p}, \overline{x}_0) = 0$  où  $\overline{x}_0$  est la valeur vraie du vecteur  $\overline{x}$  (notons que  $\overline{x}_0$  contient les erreurs systématiques par définition du vecteur  $\overline{p}$  : Cf. 3.2).

Il en résulte en développant ces expressions autour de  $(\overline{p}, \overline{x}_0)$  que

$$\sum_n \frac{\partial T_i}{\partial x_n}(\overline{p}, \overline{x}_0) \cdot (x_n - x_n^0) = - \sum_\alpha \frac{\partial T_i}{\partial p_\alpha}(\overline{p}, \overline{x}_0) \cdot \delta p_\alpha$$

$$\text{Or } \frac{\partial T_i}{\partial p_\alpha} = -A_{i\alpha}$$

Donc, si on désigne par  $M_{i\alpha}$  et  $\Delta$  les mineurs et le discriminant du système I écrit pour les valeurs  $\overline{p}$  et  $\overline{x}_0$ .

$$\delta p_\alpha = \sum_i \frac{M_{i\alpha}}{\Delta}(\overline{p}, \overline{x}_0) \cdot \sum_n \frac{\partial T_i}{\partial x_n}(\overline{p}, \overline{x}_0) \cdot (x_n - x_n^0)$$

$$\delta p_\alpha = \sum_i \sum_n B_{i\alpha}^n(\overline{p}, \overline{x}_0) \cdot (x_n - x_n^0) \quad \text{où } B_{i\alpha}^n = \frac{M_{i\alpha}}{\Delta} \cdot \frac{\partial T_i}{\partial x_n}(\overline{p}, \overline{x}_0)$$

or dans cette expression la valeur de  $B_{i\alpha}^n$  ne dépend pas des mesures  $x_n$  mais uniquement des valeurs vraies  $\overline{p}$  et  $\overline{x}_0$ . La valeur moyenne de  $\delta p_\alpha \cdot \delta p_\beta$  est donc égale à :

$$\langle \delta p_\alpha \delta p_\beta \rangle = \sum_{n,m} \left\{ \sum_i B_{i\alpha}^n \cdot \sum_j B_{j\beta}^m \cdot \langle (x_n - x_n^0) \times (x_m - x_m^0) \rangle \right\}$$

Les mesures de  $x_n$  aux diverses températures étant indépendantes, la valeur moyenne du produit  $(x_n - x_n^0) \times (x_m - x_m^0)$  ne sera différente de zéro que si  $n = m$ . De plus, nous avons supposé la dispersion des mesures de  $X$  constante et indépendante de la température de mesure, donc  $\langle (x_n - x_n^0)^2 \rangle = \sigma^2$



Il en résulte que

$$\langle \delta p_\alpha^2 \rangle = \sigma_\alpha^2 = \sigma^2 \cdot \sum_n \left\{ \sum_i B_{i\alpha}^n(\bar{p}, \bar{x}_0) \right\}^2$$

et

$$\langle \delta p_\alpha \cdot \delta p_\beta \rangle = \rho \sigma_\alpha \sigma_\beta = \sigma^2 \cdot \sum_n \left\{ \sum_i B_{i\alpha}^n \cdot \sum_j B_{j\beta}^n \right\} \Big|_{\bar{p}, \bar{x}_0}$$

### 1.3 - Application.

La dérivation du second membre du système I conduit à :

$$\frac{\partial T_i}{\partial x_n}(\bar{p}, \bar{x}_0) = - \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{\partial f}{\partial p_i}(\bar{p}, x_n^0)$$

en utilisant la définition du vecteur  $\bar{p}$  par  $g_n = f(\bar{p}, x_n^0)$ .

Or  $\frac{\partial f}{\partial x}$  est l'opposé de  $\frac{\partial f}{\partial b}$  que nous avons supposé constant (Cf. 3.2).

Cette hypothèse associée

- à la définition de  $A_{ij}(\bar{p}, \bar{x}_0) = \sum_n \frac{\partial f}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial p_j}(\bar{p}, x_n^0)$

- aux propriétés des déterminants  $\sum_i A_{ij} M_{i\alpha} = \delta_{j\alpha} \Delta$  si  $\delta_{j\alpha}$

désigne l'indice de Kronecker.

conduit à

$$\langle \delta p_\alpha \cdot \delta p_\beta \rangle = \sigma^2 \cdot \left\{ \frac{\partial f}{\partial x}(\bar{p}, x_0) \right\}^2 \cdot \frac{M_{\alpha\beta}}{\Delta}(\bar{p}, \bar{x}_0)$$

$$\langle \delta p_\alpha \cdot \delta p_\beta \rangle = \sigma_f^2 \cdot \frac{M_{\alpha\beta}}{\Delta}(\bar{p}, \bar{x}_0)$$

$\sigma_f^2$  est la variance vraie de la mesure de  $\pi-2\theta$   
 elle sera estimée par  $\frac{1}{N-3} \sum_n \left\{ g_n - f(\bar{p}', x_n) \right\}^2 = \frac{1}{N-3} \sum$

$M_{\alpha\beta}$  et  $\Delta$  sont les mineurs et le déterminant de la matrice associée au système linéaire I. Si on désigne par  $\langle H \rangle$  et  $\langle H^2 \rangle$  les valeurs moyennes des dérivées dans l'intervalle



d'ajustement :  $\langle H \rangle = \frac{1}{N} \sum \frac{\partial f}{\partial n} (\bar{p}, x_n^0)$

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum \left( \frac{\partial f}{\partial n} (\bar{p}, x_n^0) \right)^2$$

on obtient :

$$C_1^2 = \frac{\sum}{N(N-3)} = \frac{\langle H^2 \rangle}{\langle H^2 \rangle - |\langle H \rangle|^2}$$

$$C_2^2 = \frac{\sum}{N(N-3)} = \frac{1}{\langle H^2 \rangle - |\langle H \rangle|^2}$$

$$\rho = \frac{-\langle H \rangle}{\sqrt{\langle H^2 \rangle}} \quad \text{et} \quad 1 - \rho^2 = \frac{\langle H^2 \rangle - |\langle H \rangle|^2}{\langle H^2 \rangle}$$

La loi de probabilité II du vecteur  $\bar{p}'$  est ainsi déterminée.

## 2. - Ellipses d'isoprobabilité.

La relation II montre que les vecteurs  $\bar{p}'$  de composantes  $p_1 + \delta p_1$  et  $p_2 + \delta p_2$  qui ont la même probabilité d'être observés sont tels que  $\delta p_1^2 + 2 \langle H \rangle \delta p_1 \delta p_2 + \langle H \rangle^2 \delta p_2^2 = E$  soit constant. Les ellipses d'isoprobabilités forment donc un faisceau ; en particulier :

- elles sont centrées à l'origine

- elles ont même direction d'axe et même excentricité. Il

en résulte que la longueur des axes s'écrit sous la forme  $a = \sqrt{E} \cdot E$  et  $b = \sqrt{E} \cdot E$  ; l'élément d'aire  $dS$  est donc égal à  $dS = \frac{1}{2} \pi a b = \frac{1}{2} \pi E^2 dE$

La probabilité  $P(E)$  pour que le vecteur observé  $\bar{p}'$  se trouve à l'intérieur de l'ellipse définie par  $E_0$  est :

$$P(E_0) = \int_0^{E_0} dP = \pi \int_0^{E_0} E \exp \left[ - \frac{N(N-3)}{2} E \right] dE$$

où  $K$  est le facteur de normalisation défini par

$$\frac{1}{K} = \int_0^\infty E \exp \left[ - \frac{N(N-3)}{2} E \right] dE$$



L'intégration par partie conduit à l'équation III

$$\text{III} \quad P(E_0) = 1 - (1+U) \exp -U \quad \text{avec} \quad U = \frac{N(N-3)E_0}{2 \sum}$$

En fixant la probabilité  $P(E_0)$  à une valeur  $\alpha$ , l'équation III définit par l'intermédiaire de  $U$  et  $E_0$  une ellipse à l'intérieur de laquelle le vecteur  $\bar{p}$  a une probabilité  $\alpha$  de se trouver. Cette ellipse est centrée sur le vecteur le plus probable.

### 3. - Erreur d'extrapolation.

Pour le calcul de l'angle de Bragg  $\Theta$  à une température où la dérivée  $\frac{\partial f}{\partial h}$  prend la valeur  $H$ , nous utilisons la fonction :

$$f(\bar{p}, x) = f(\bar{p}, x_0) + \sum_a \frac{\partial f}{\partial p_a} \delta p_a + \frac{\partial f}{\partial x} (x - x_0)$$

$f(p, x_0)$  est la valeur vraie de  $\pi - 2\Theta$  à cette température et  $\frac{\partial f}{\partial x} (x - x_0)$  est une fluctuation normale.

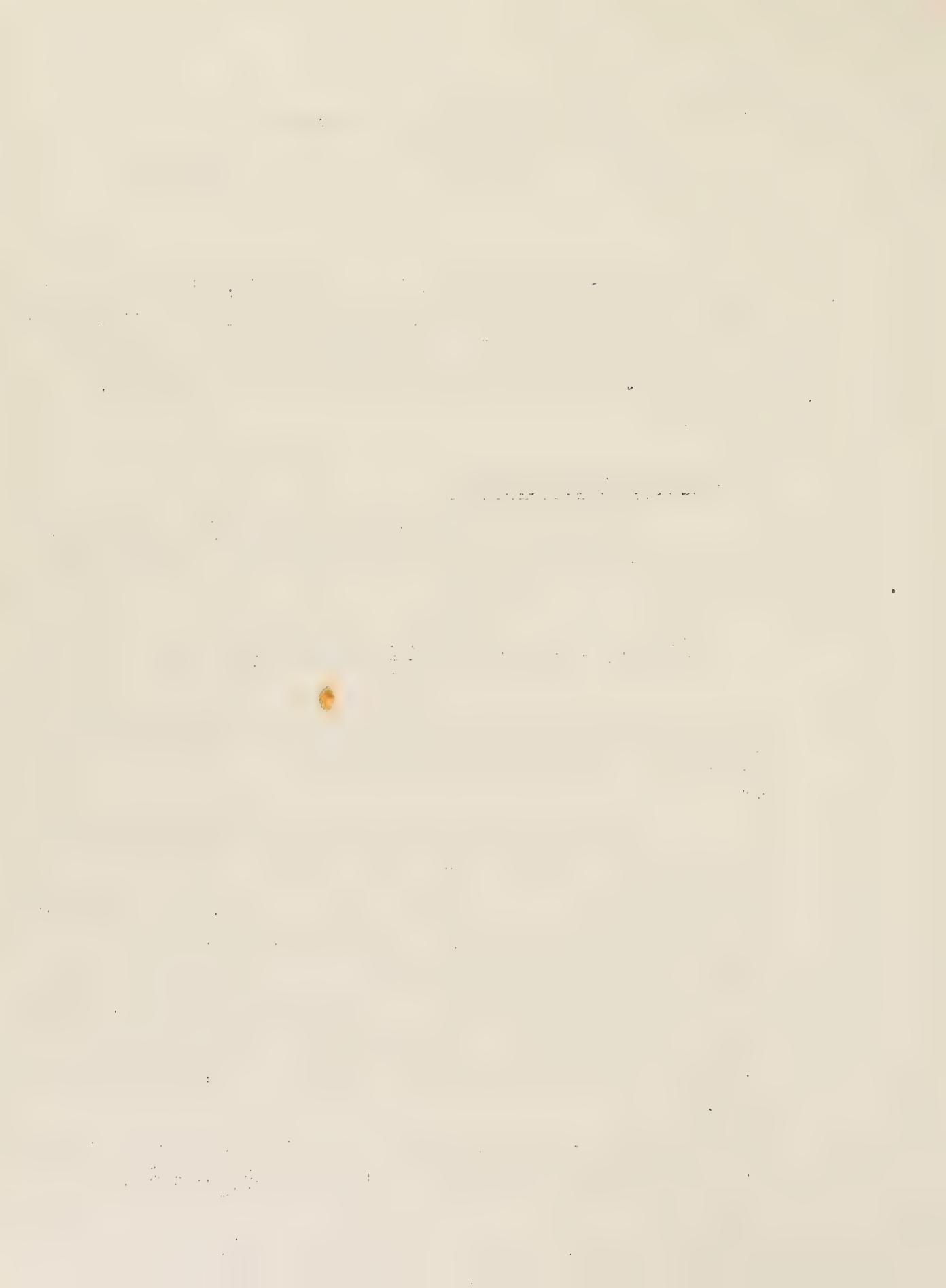
L'erreur d'extrapolation due à l'utilisation du vecteur calculé  $\bar{p}$  est donc  $\mathcal{E}_f = \delta p_1 + H \delta p_2$

Mais le point de coordonnées  $(\delta p_1, \delta p_2)$  a une probabilité  $\alpha$  de se trouver à l'intérieur de l'ellipse d'équation

$E_0 = \delta p_1^2 + 2\langle H \rangle \delta p_1 \delta p_2 + \langle H^2 \rangle \delta p_2^2$ . A chaque point intérieur à cette ellipse on peut donc associer une erreur d'extrapolation  $\mathcal{E}_f$ . On retiendra comme estimation de l'erreur probable d'extrapolation le maximum de  $\mathcal{E}_f$  calculé dans l'ellipse définie par  $\alpha = 0,5$ .

On calcule donc  $\mathcal{E}_f$  au point défini par l'intersection de l'ellipse d'isoprobabilité et de la droite d'équation  $\delta p_2 = a \delta p_1$ . On obtient :

$$\mathcal{E}_f = \pm (1 + aH) \times \left\{ \frac{E_0}{1 + 2a\langle H \rangle + a^2\langle H^2 \rangle} \right\}^{1/2}$$



L'étude de  $\mathcal{E}_f$  en fonction de  $a$  montre que la valeur absolue de  $\mathcal{E}_f$  est maximum pour :

$$a_m = \frac{\langle H \rangle - H}{H \langle H \rangle - \langle H^2 \rangle}$$

#### 4. - Conclusion.

Il résulte de ce qui précède que l'erreur d'extrapolation est :

$$\mathcal{E}_f = \frac{1 + a_m H}{\{1 + 2a_m \langle H \rangle + a_m^2 \langle H^2 \rangle\}^{1/2}} \cdot \left( \frac{2U}{N} \right)^{1/2} \cdot \sigma_f$$

$a_m$  ayant la valeur définie ci-dessus.

Dans cette expression,  $\sigma_f$  est déterminé par la condition expérimentale (précision de mesure des valeurs  $x_n$ ). Le terme fonction de  $a_m$  ne dépend que du réglage du pied de la normale sur la plaque porte-film et de la distribution des températures de mesure. La forme de  $a_m$  montre que la valeur du 1<sup>er</sup> terme est peu sensible à la position de la normale. Celle-ci sera donc fixée de manière à limiter l'erreur sur la détermination de  $x$ . L'étude de  $\mathcal{E}_f$  en fonction de  $a_m$  montre que  $\mathcal{E}_f$  est minimum lorsque  $H = \langle H \rangle$  : nous avons donc intérêt à effectuer les mesures servant à l'ajustement aux températures élevées, mais ceci nous ferait perdre le bénéfice des courbes de dilatation pour un gain peu important.

En fait, on pourra améliorer la précision à haute température en utilisant dans l'ajustement mathématique un nombre  $N$  de points de mesures importants.



four

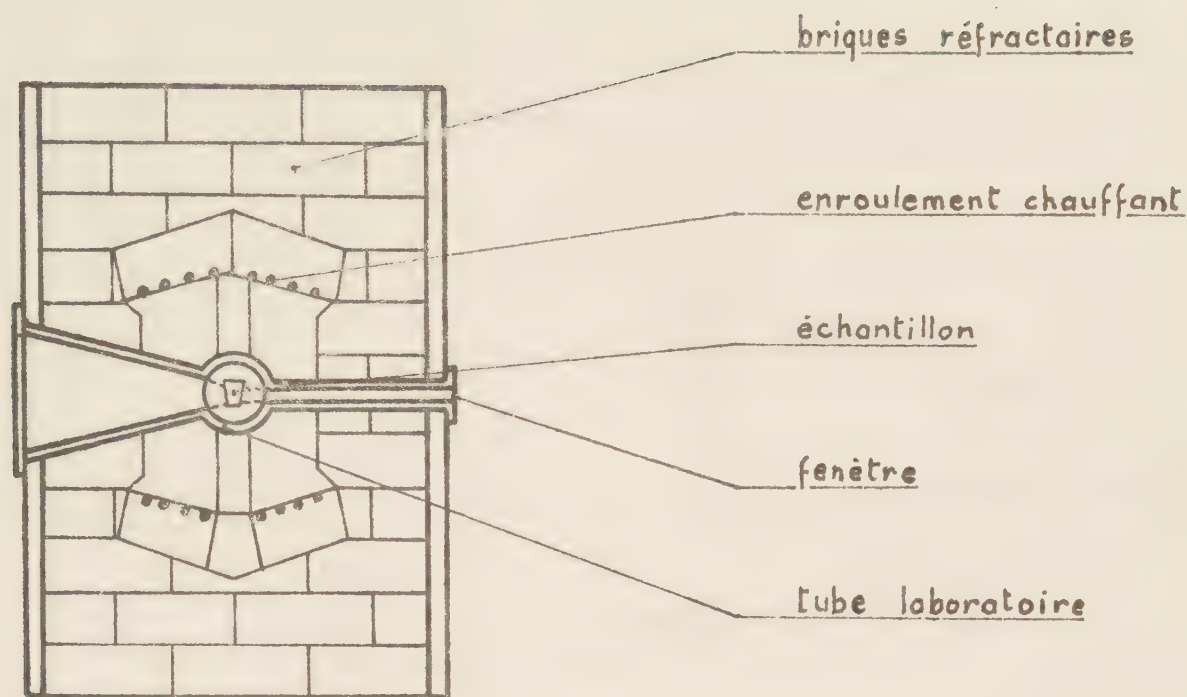


figure 1

tube laboratoire

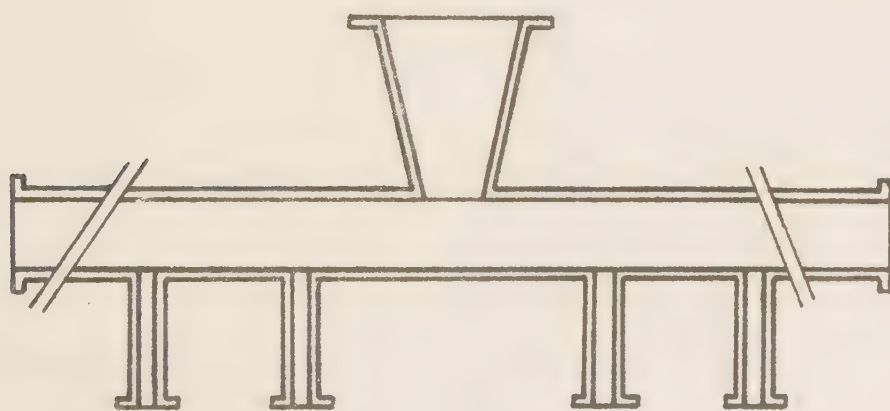


figure 2



## alimentation électrique

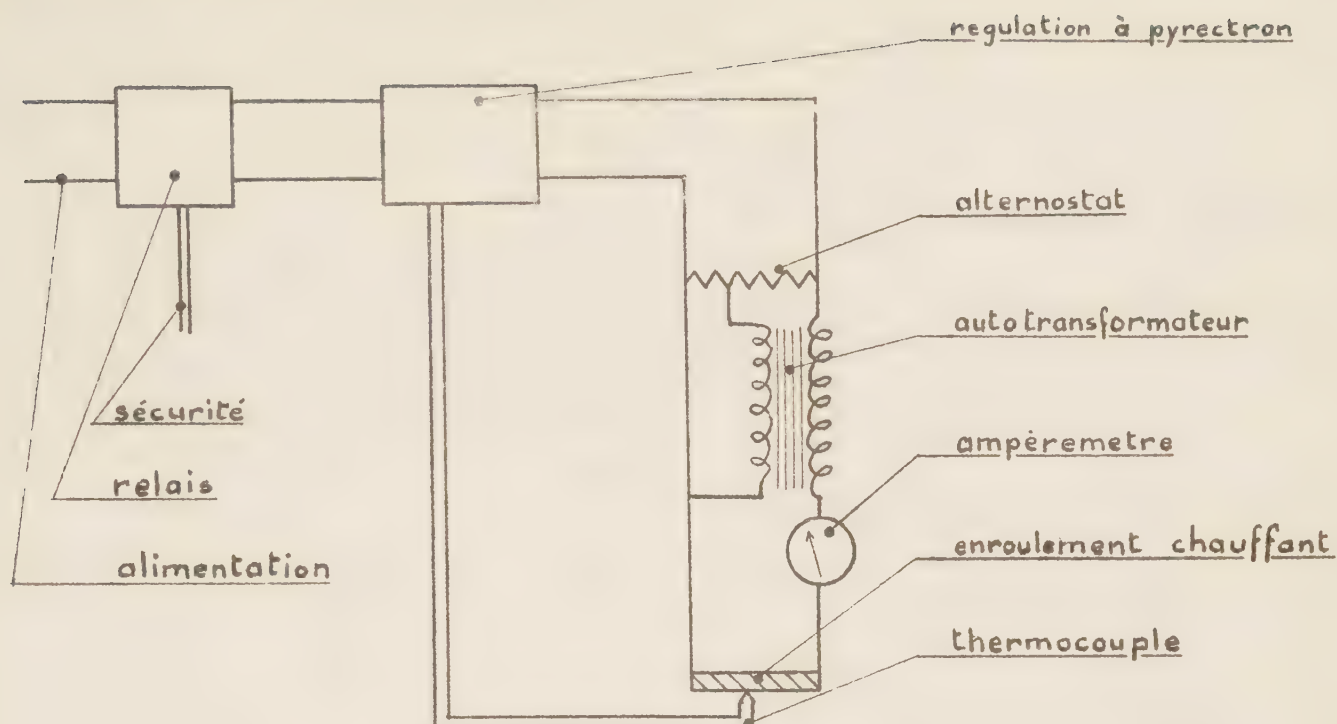


figure 3

## purification d'hélium

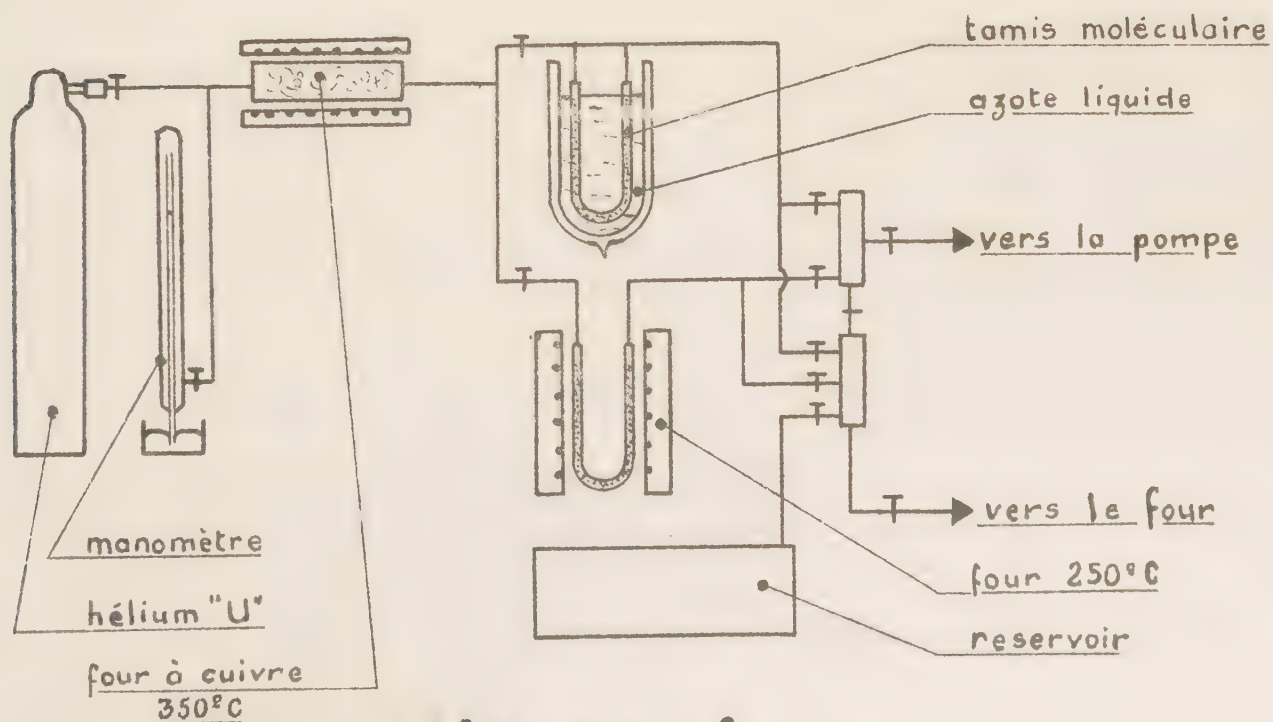


figure 4



# dilatometre optique

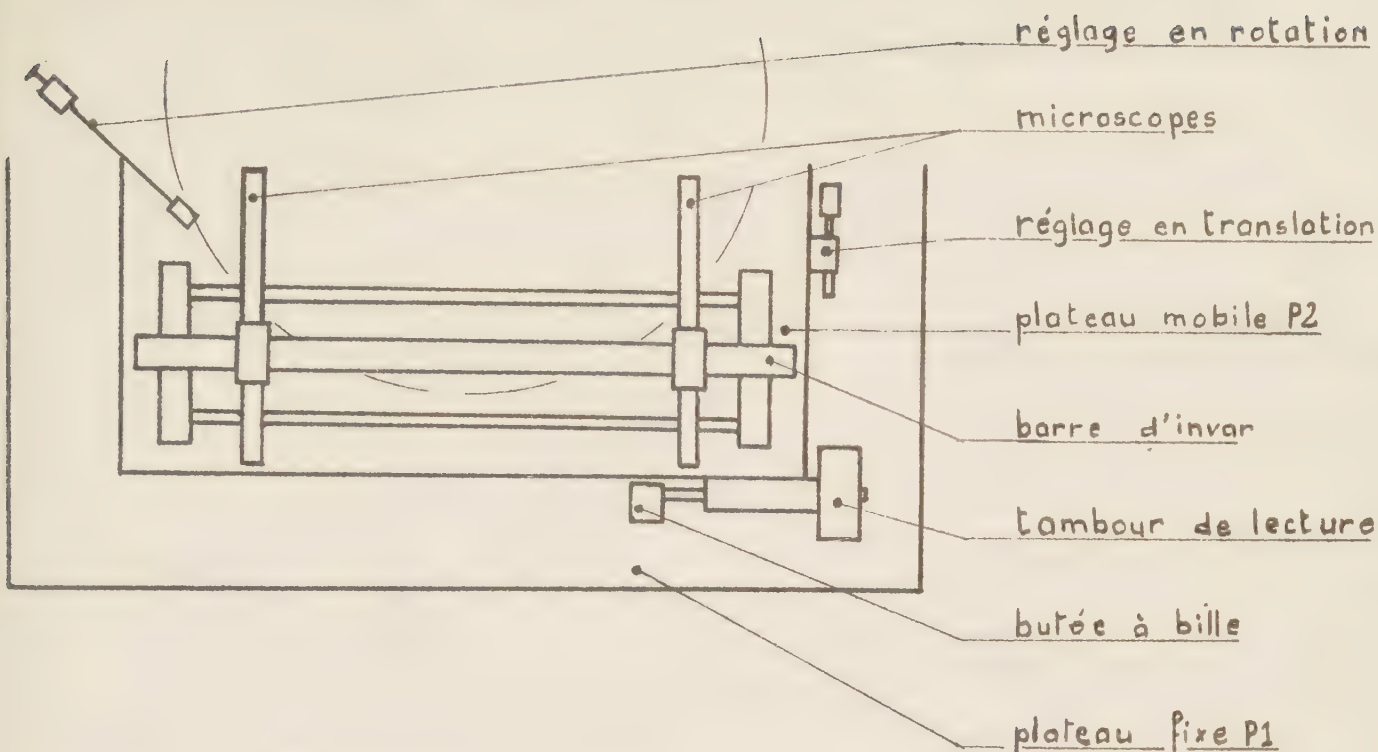


figure 5a

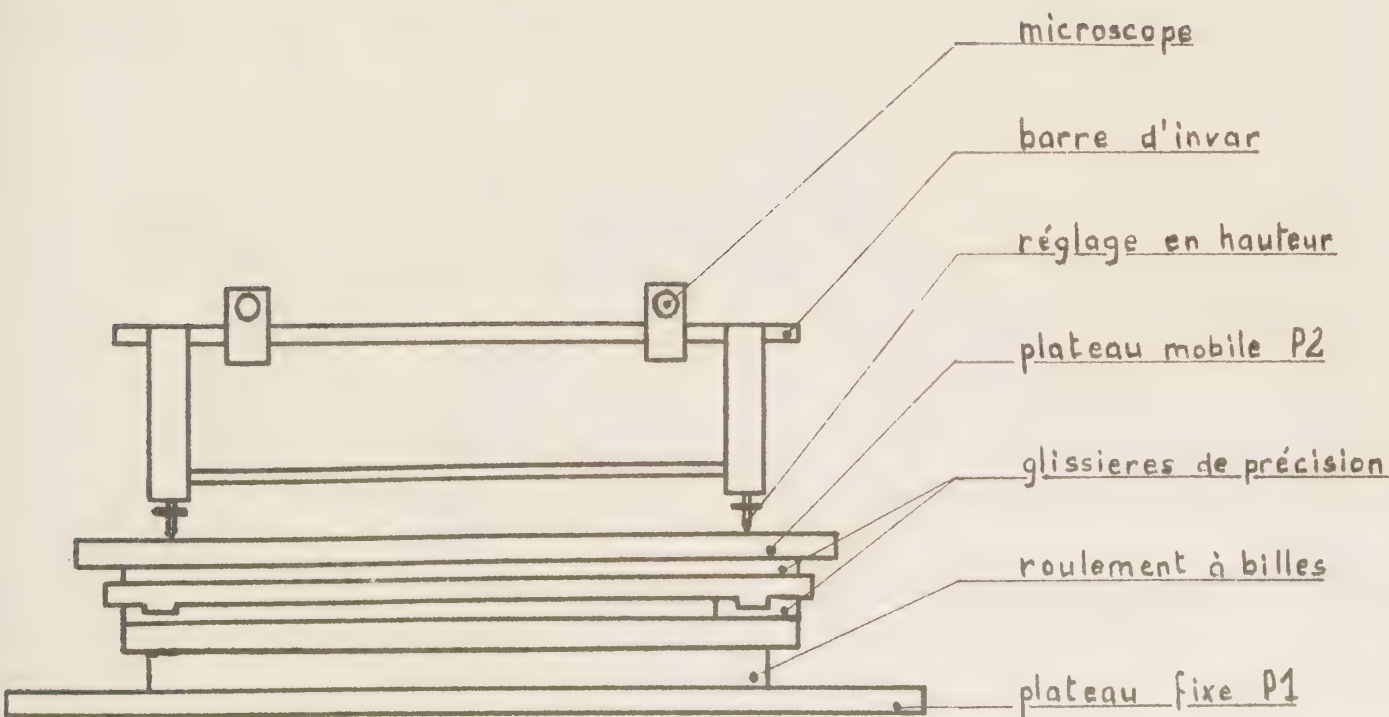


figure 5b



# dilatometre à rayons X

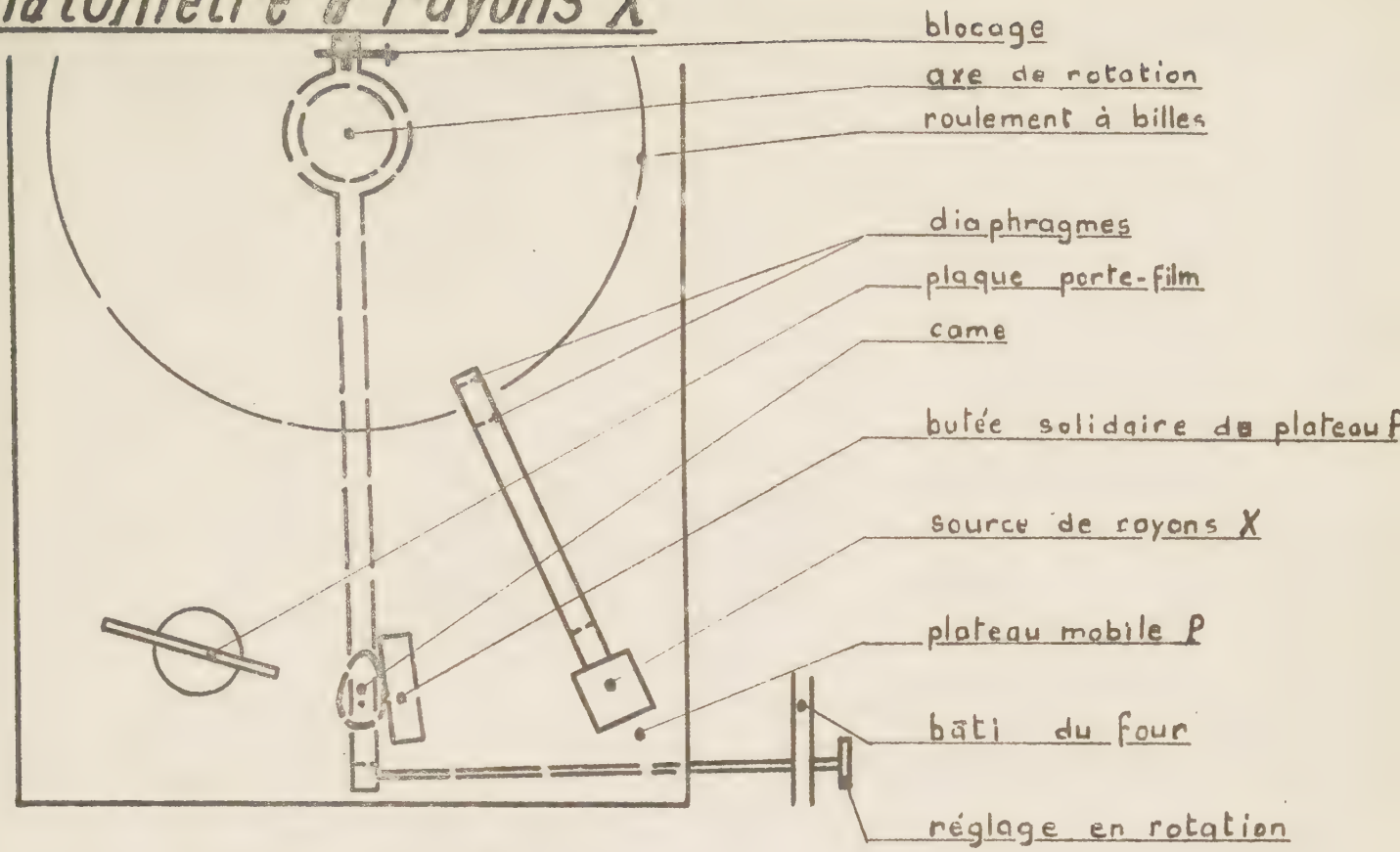


figure 6

## montage de la source X

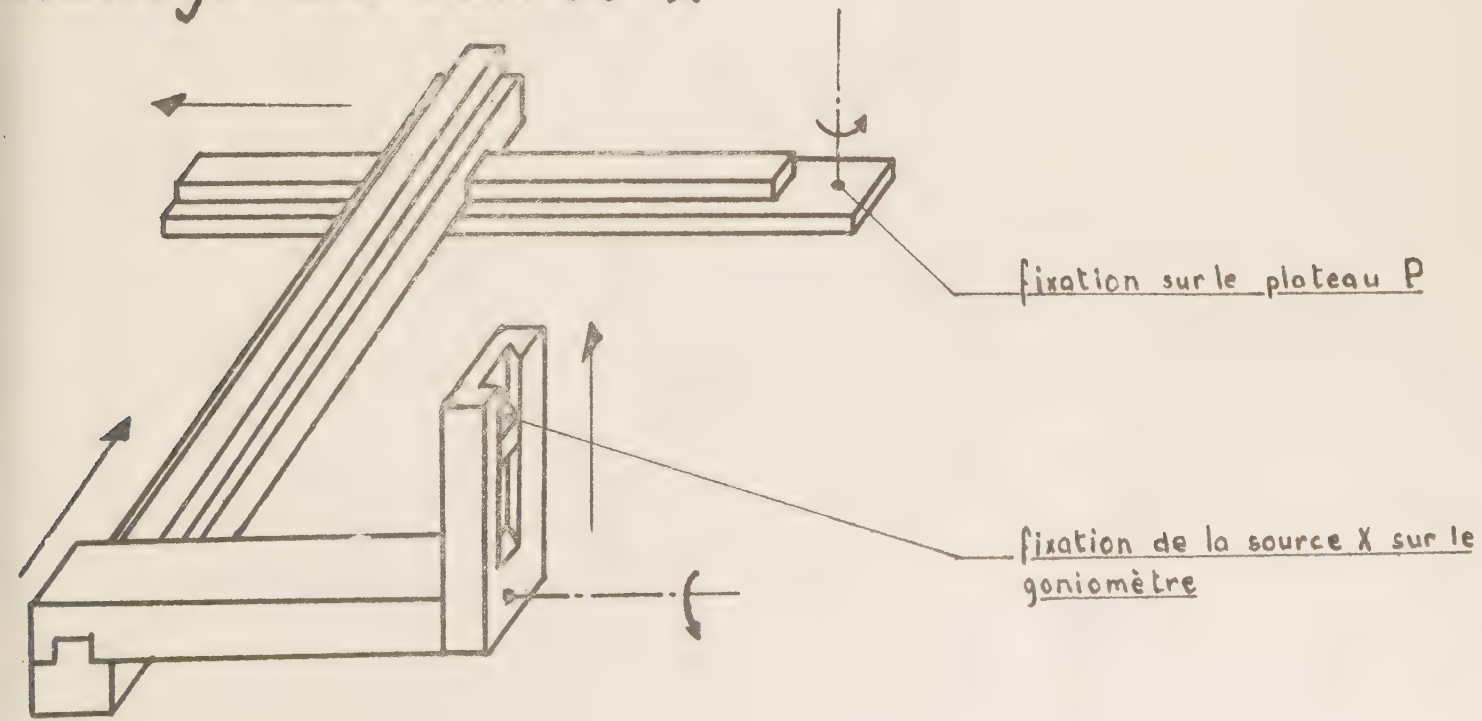


figure 7



# lecteur de films

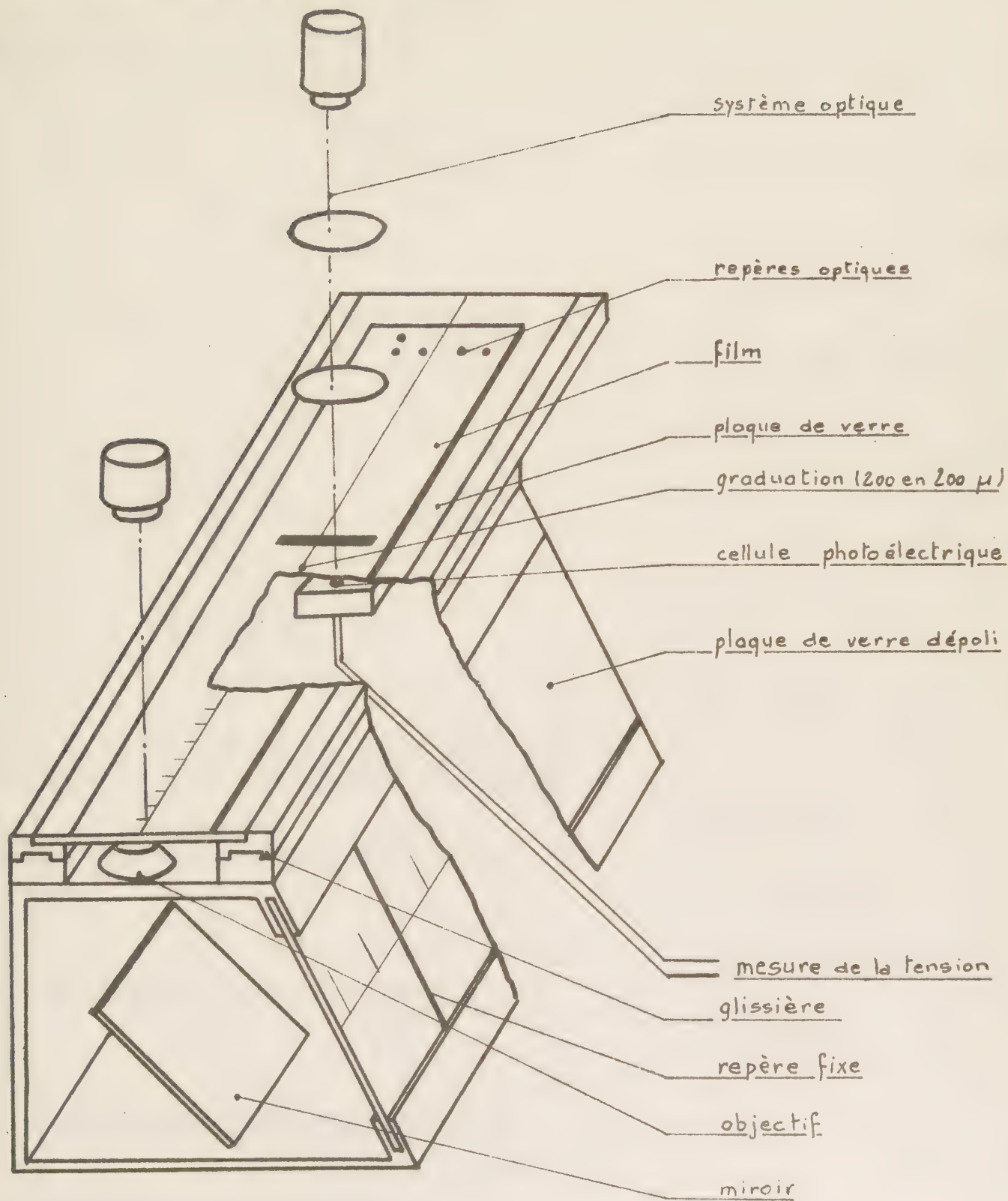
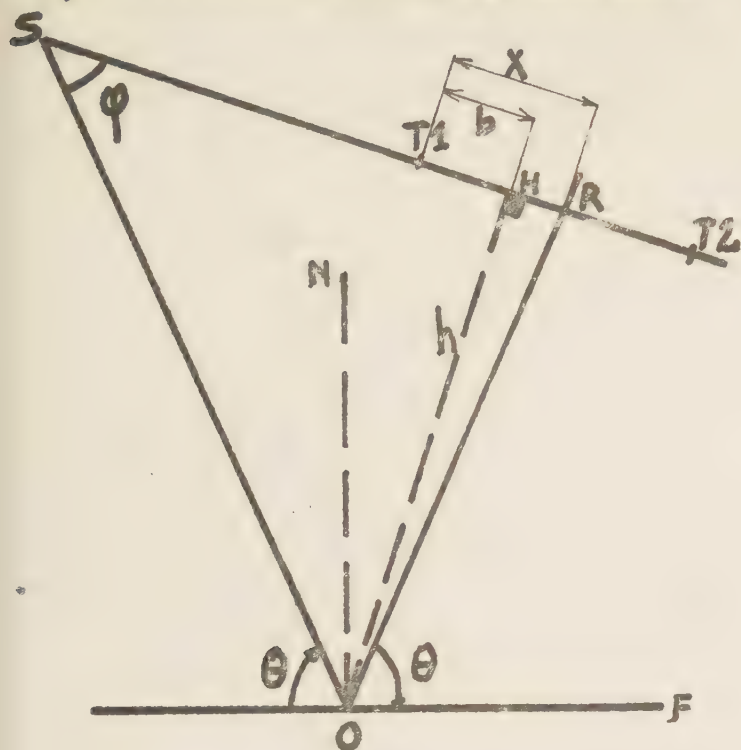


figure 8



## réflexion des rayons X



SO: rayon incident

OR: rayon réfléchi

O: axe de rotation du plateau

N: normale à la face de l'échantillon F

T1, T2: repères tracés sur la plaque porte-film

OH: normale au plan du film

figure 9

## mesure macroscopique

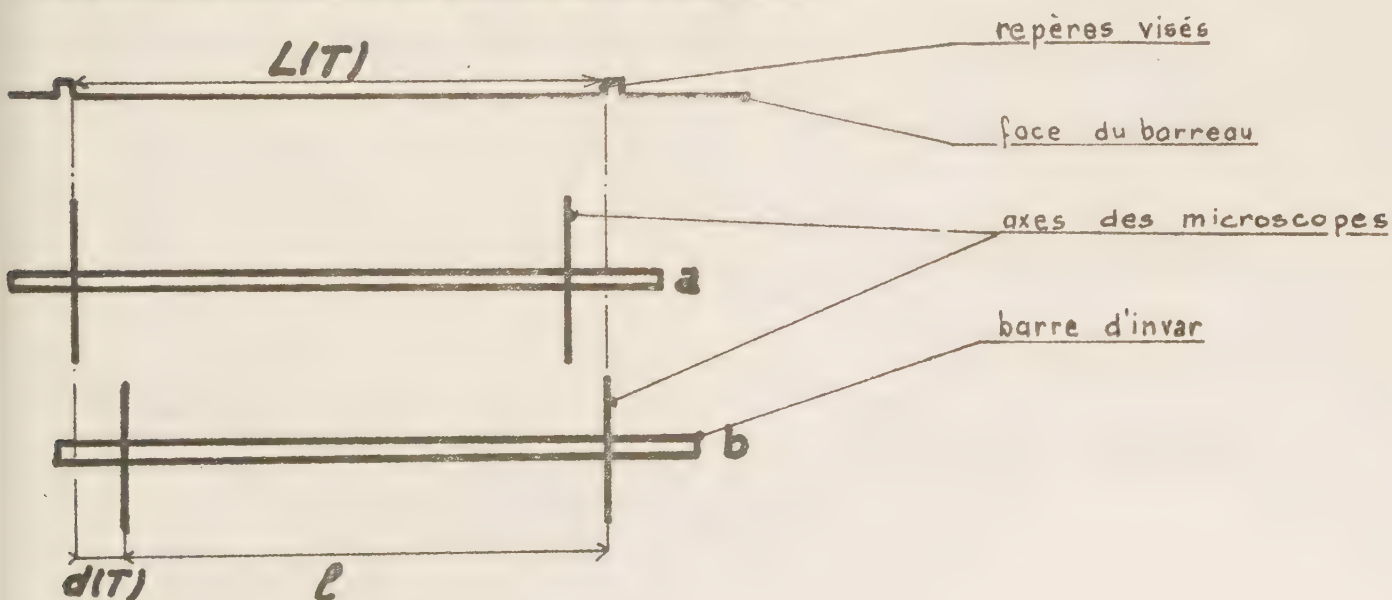


figure 10



# repère optique: Ge histogramme: $d_{ij}(T)$

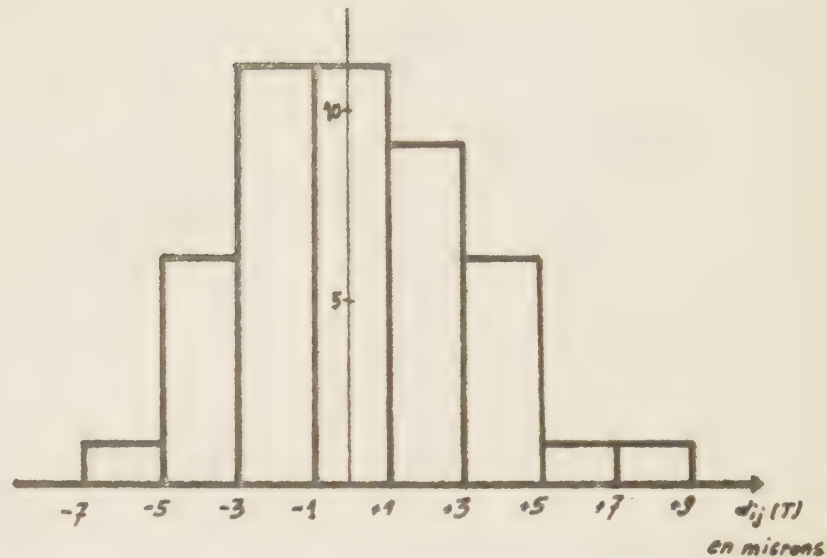
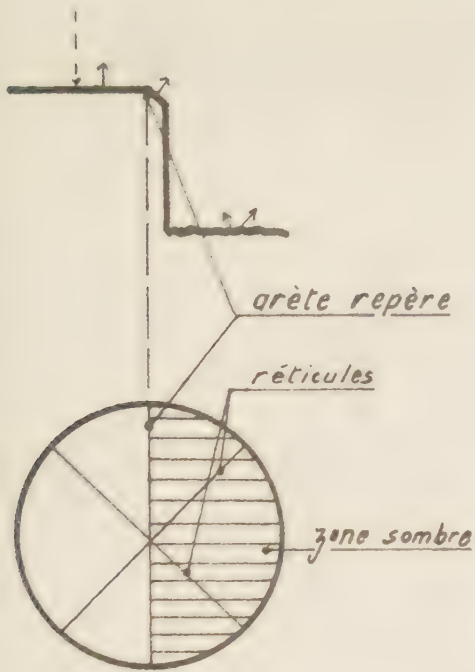


figure 11

figure 12

## erreur de réglage: dilatomètre optique

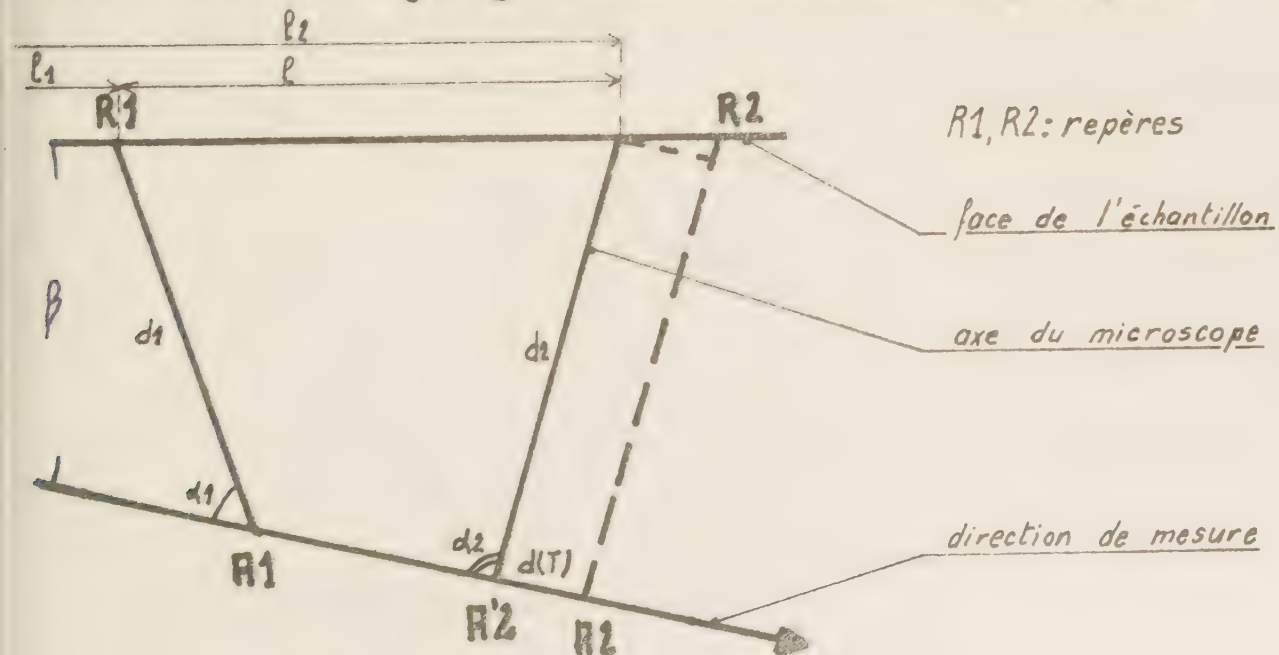
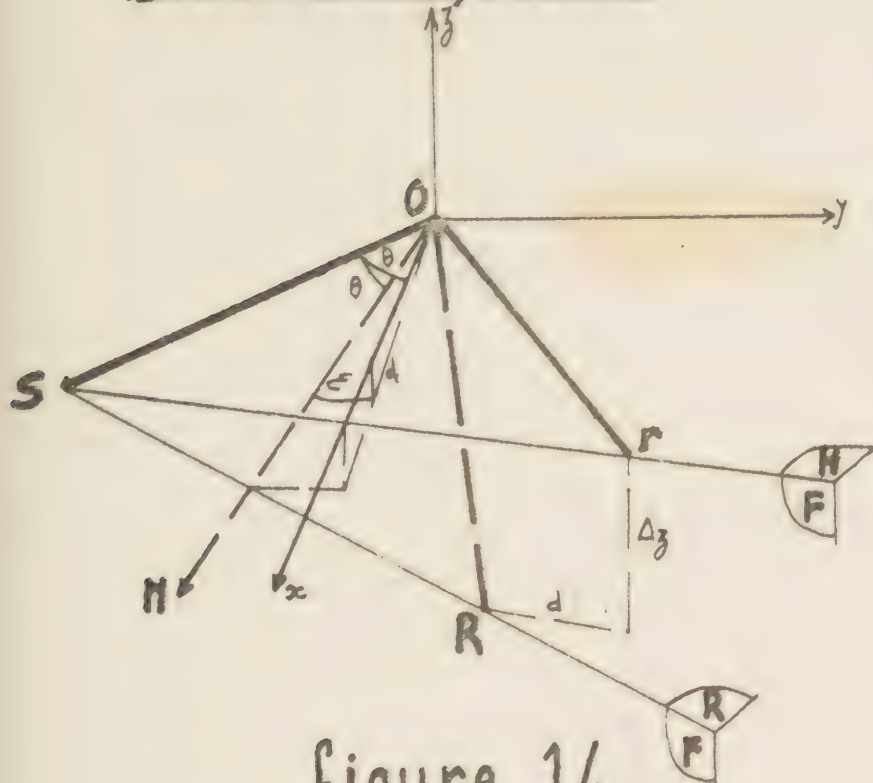


figure 13



# erreur de réglage: dilatomètre : rayons X

## plan de réflexion



Oz: axe de rotation du plateau P

Oy: axe de l'échantillon

H: plan horizontal

R: plan de réflexion

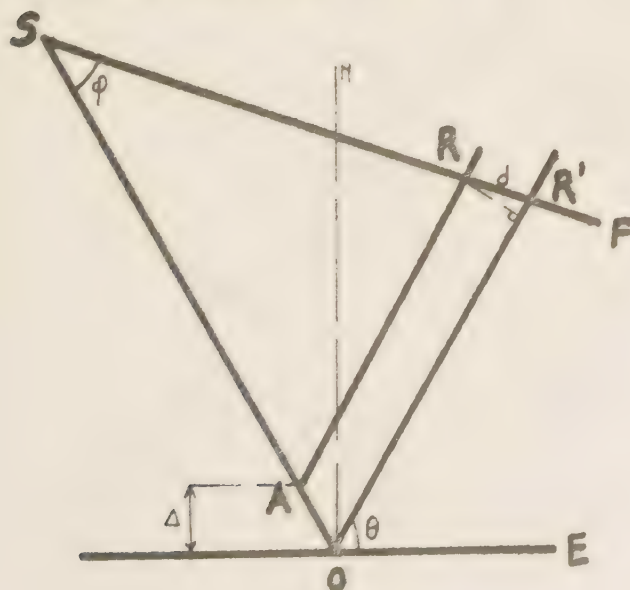
F: plan du film

SO: rayon incident

OR, OR': rayons réfléchis

figure 14

## axe de rotation



SO: rayon incident

AR, AR': rayons réfléchis

A: axe de rotation

E: face de l'échantillon

F: plan du film

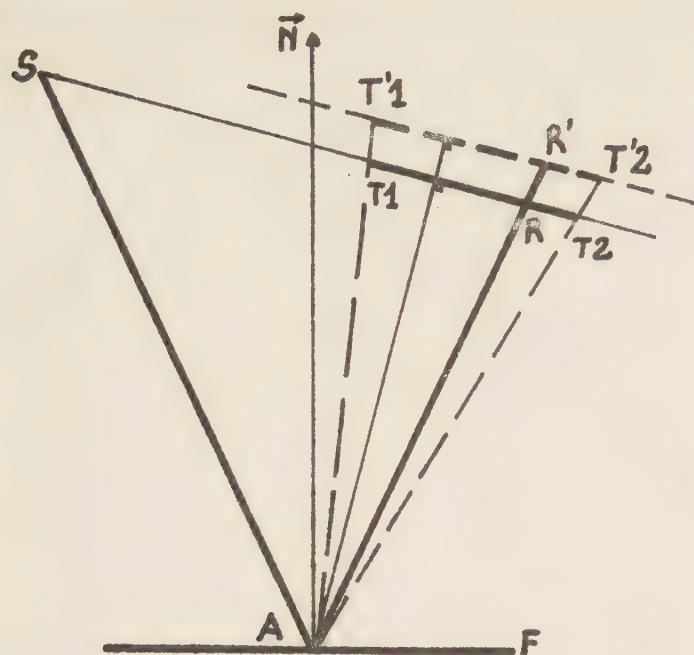
figure 15



## estimation des paramètres géométriques



## influence de la température ambiante



F: face de l'échantillon

A: axe de rotation du plateau

SA: rayon incident

ARR': rayon réfléchi

T1, T2, T'1, T'2: repères tracés  
sur la plaque porte-film

figure 18

## influence des bilacunes

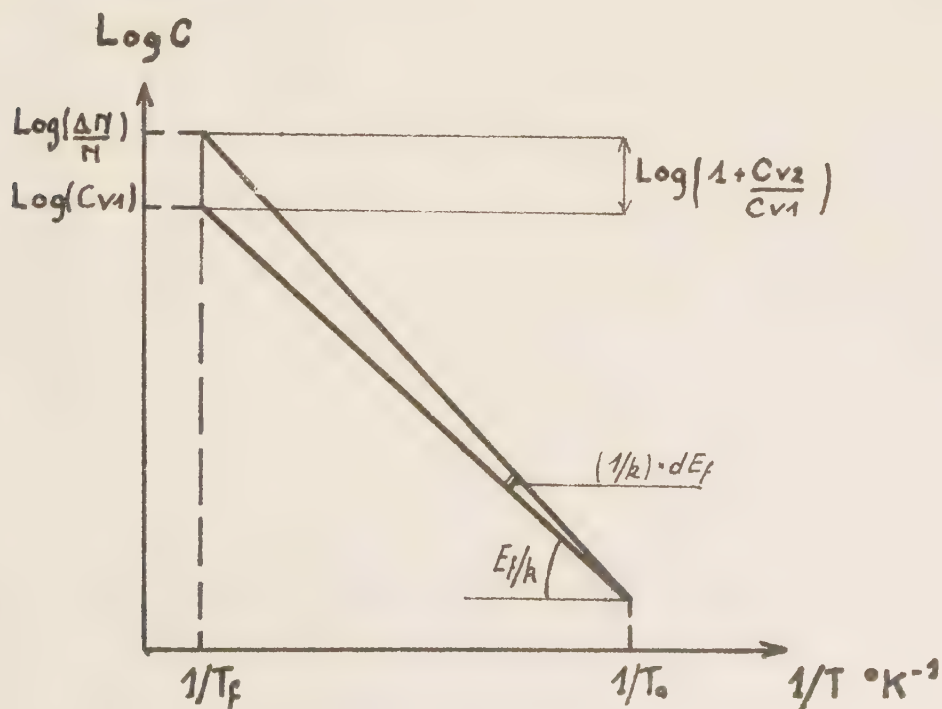


figure 19



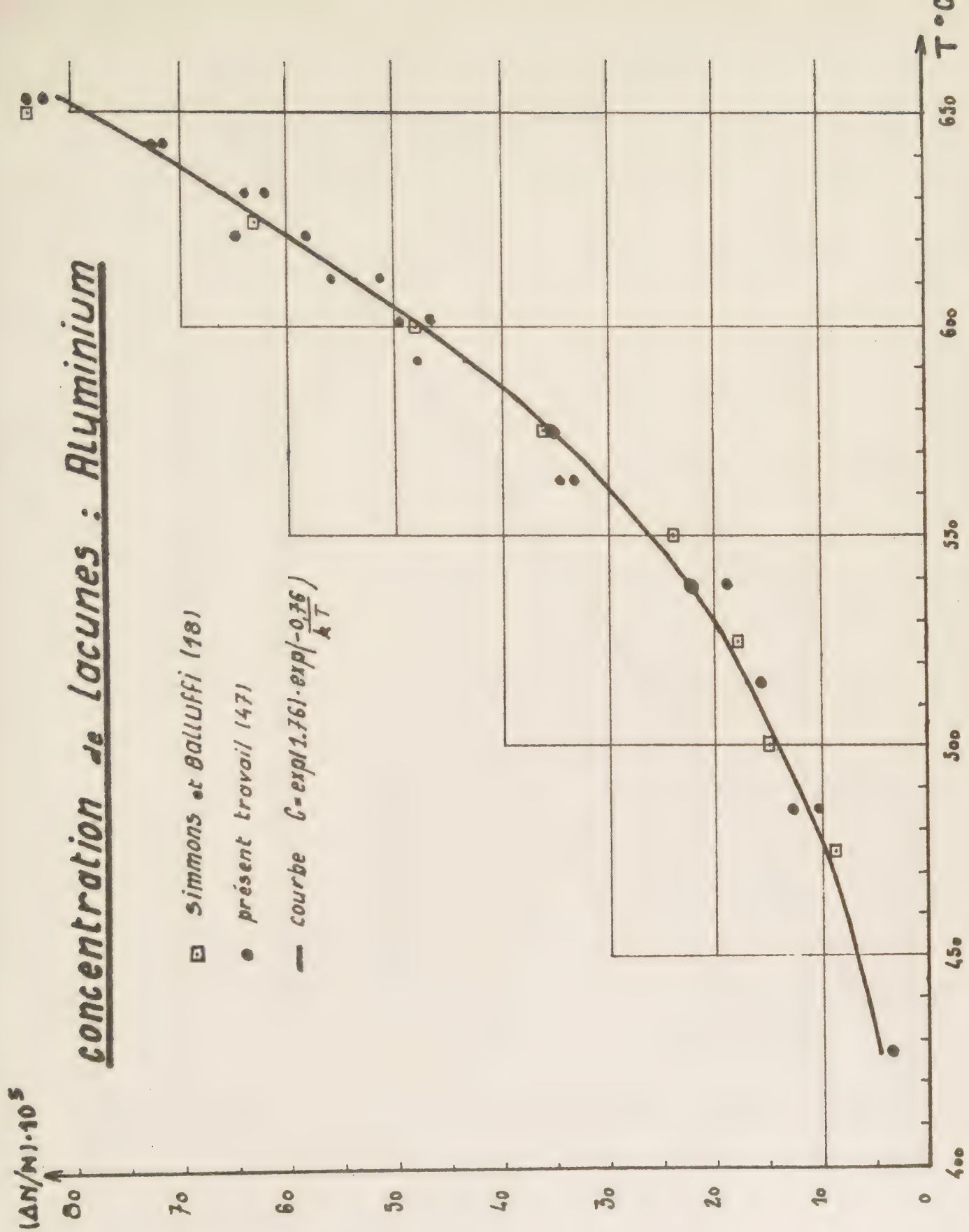


figure 20



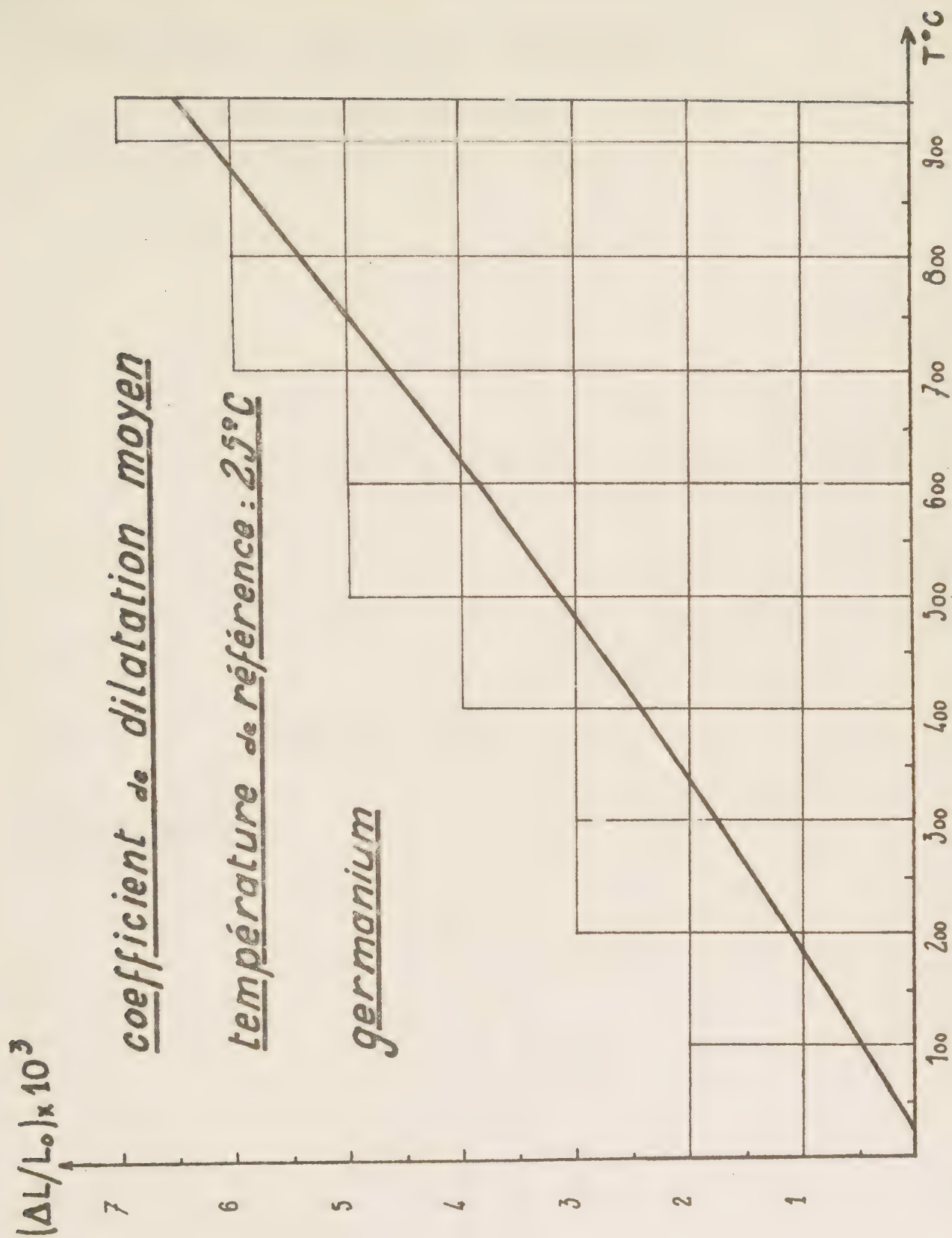


figure 21



# écart entre coefficient de dilatation

## mesuré et ajusté

• 1<sup>er</sup> cycle de chauffage + 2<sup>ème</sup> cycle ▽ descente

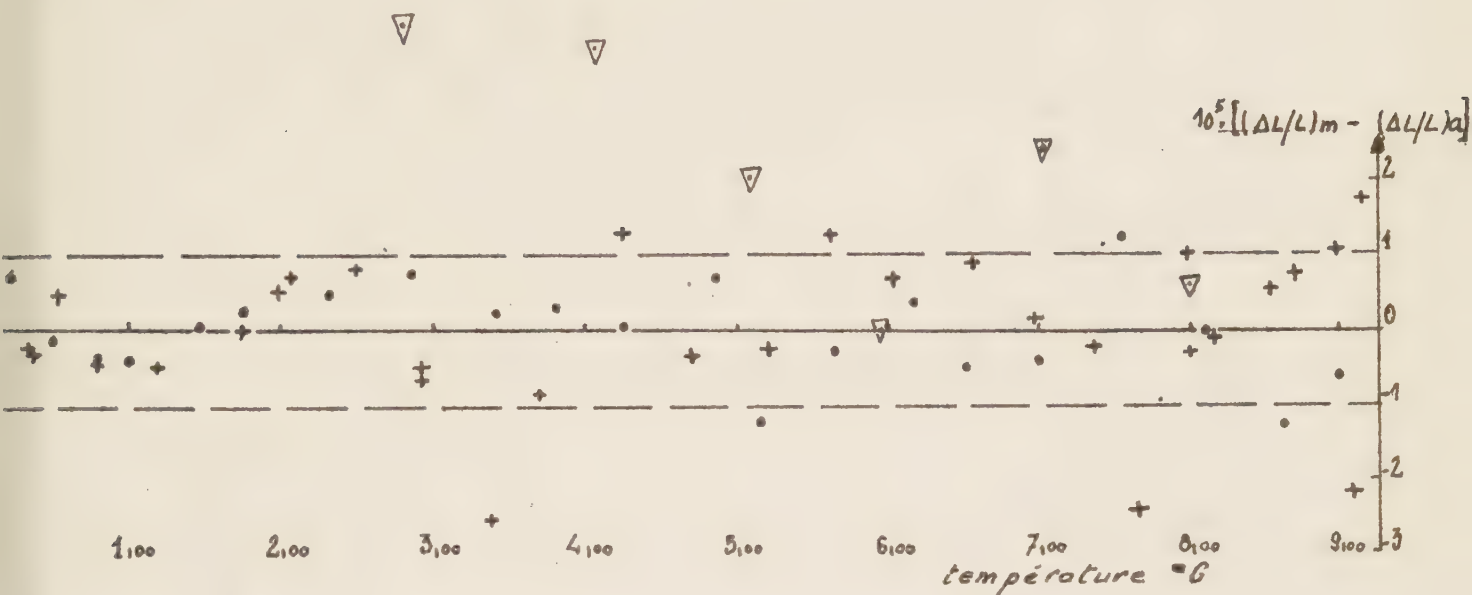


figure 22 a

## histogramme

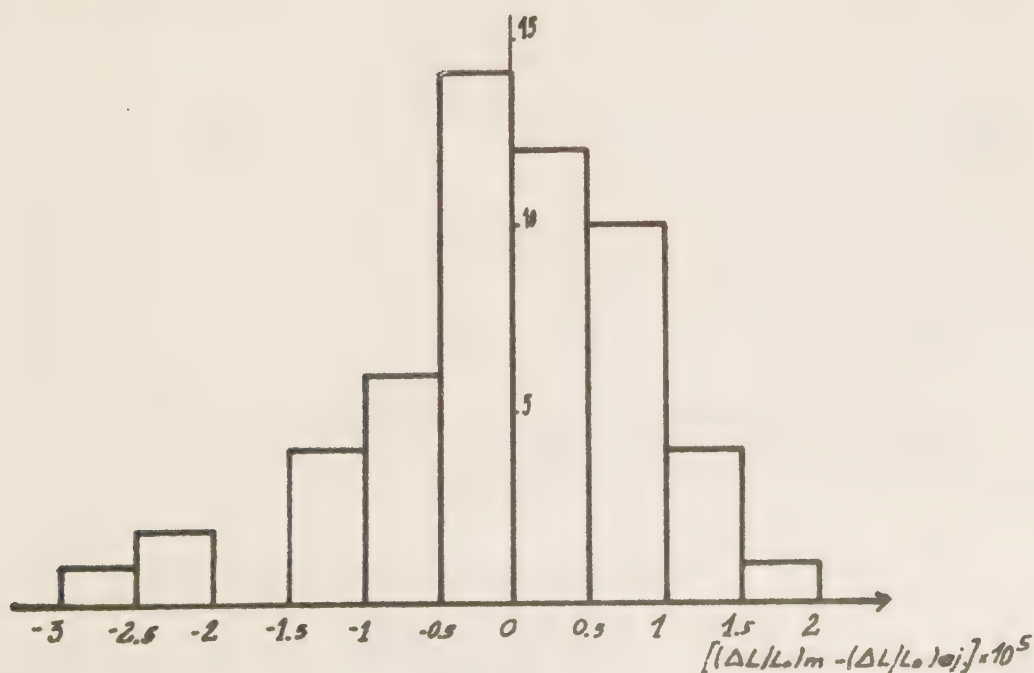


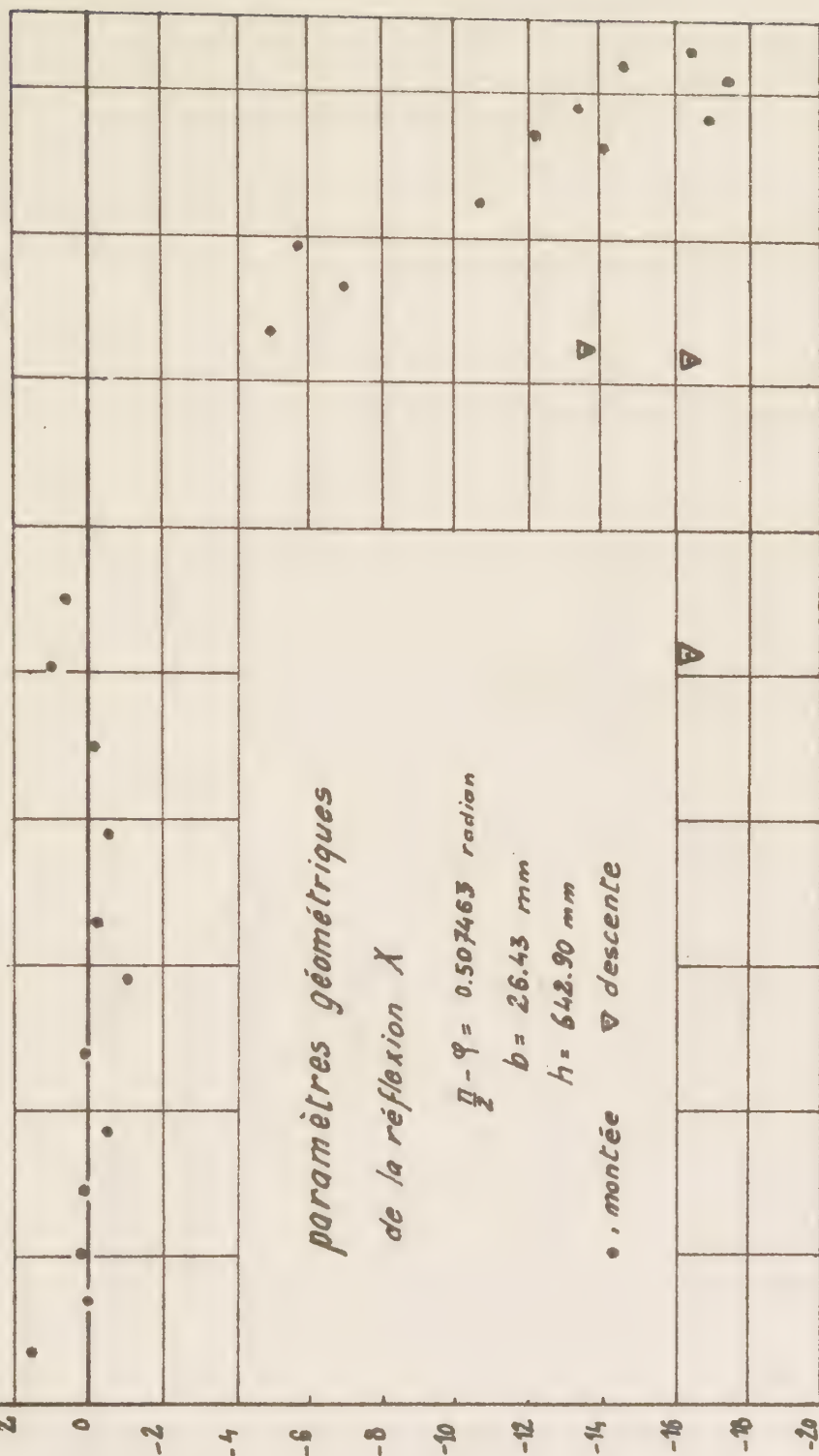
figure 22 b



$$\frac{(\Delta L/L_0 - \Delta \alpha/\alpha_0) \cdot 10^5}{\lambda}$$

$(\Delta L/L_0 - \Delta \alpha/\alpha_0) \cdot 10^5$

$\lambda$



100 200 300 400 500 600 700 800 900  
température °C

figure 23



$$\frac{(\Delta L/L_0 - \Delta \alpha/\alpha_0) \times 10^5}{\lambda}$$

$(\Delta L/L_0 - \Delta \alpha/\alpha_0) \times 10^5$

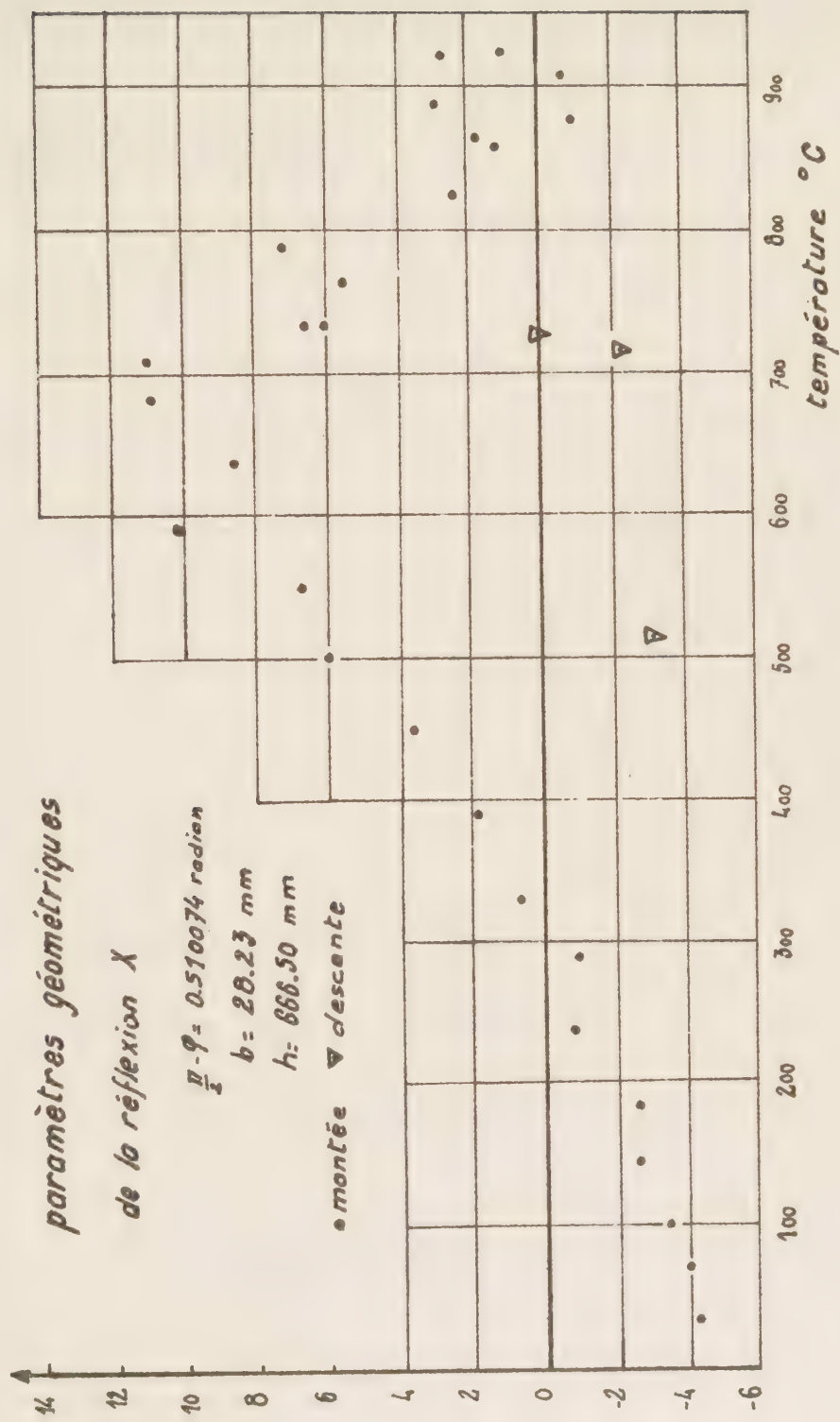
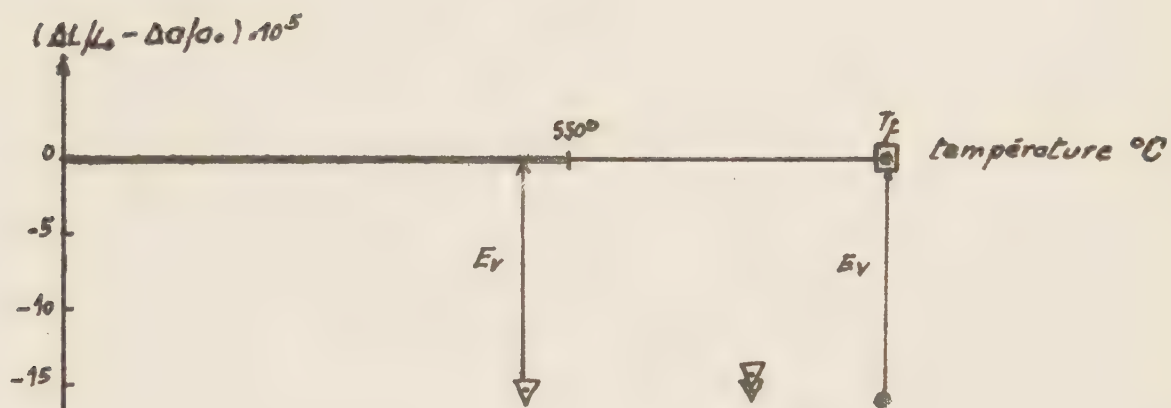


Figure 24



# schéma d'analyse des courbes

$$(\Delta L/L_0 - \Delta \alpha/\alpha_0)$$



— plage d'ajustement

• point expérimental brut à la température de fusion

▽ points expérimentaux établis à la descente

⊠ point corrigé à la température de fusion

figure 25







- 28) ESHELBY, J. App. Phys., 25, 255 (1954)
- 29) ESHELBY, Solid State Phys., Vol. 15 (1963) Academic Press
- 30) MILLER, RUSSEL, J. App. Phys., 23, 1163 (1952)
- 31) BALLUFFI, SIMMONS, Report to the U.S. Atomic Energy Commission mai 1960
- 32) QUERE, Défauts ponctuels dans les métaux (Masson et Cie) 1967 p. 74
- 33) DE SORBO, TURNBULL, Phys. Rev., 115, 560 (1959)
- 34) KABEMOTO, Jap. J. App. Phys., 4, 896 (1965)
- 35) POCHARSKY, Acta Met., 1, 747 (1953)
- 36) BRADSHAW, PEARSON, Phil. Mag., 2, 570 (1957)
- 37) GAHO, FEDERIGHI, Acta Met., 6, 379 (1958)
- 38) PANSERI, FEDERIGHI, Phil. Mag., 3, 1233 (1958)
- 39) NENNO, KAUFFMANN, Phil. Mag., 4, 1382 (1959)
- 40) DE SORBO, TURNBULL, Acta Met., 7, 83 (1959)
- 41) SIMMONS, BALLUFFI, Report to the U.S. Atomic Energy Commission, juillet 1959
- 42) DETERT, STANDER, Z. Metall., 52, 677 (1961)
- 43) TAKAMURA, OKASAKI, J. Appl. Phys., 34, 2502 (1963)
- 44) GUERINI, SCHIAVINI, Phil. Mag., 14, 47 (1966)
- 45) BASS, Phil. Mag., 15, 717 (1967)
- 46) DUCKWORTH, BURKE, Phil. Mag., 14, 473 (1966)
- 47) BIANCHI, MALLEJAC, JANOT, CHAMPIER, C.R.A.S., 213, 1404 (1966)
- 48) BRUNER, KEYES, Phys. Rev. Lett., 7, 55 (1961)
- 49) RHODES, Imperfections audactives centers in semiconductors, Pergamon Press (1964)
- 50) DIENES, VINEYARD, Radiation defects in solid, Interscience Pub. Inc. New York (1957)
- 51) NORTH, BUSHERT, Phys. Rev., 143, 609 (1966)
- 52) DUNLAP, Phys. Rev., 100, 1629 (1955)
- 53) CORBETT, WATKINS, Phys. Rev. Lett., 7, 314 (1961)
- 54) FULLER, Ultrapurification of semiconductors Materials, chap. I, p. 3
- 55) DAVIES, Metall. Rev., 10, 173 (1965)
- 56) FULLER, MORIN, Phys. Rev., 105, 379 (1957)
- 57) CORBETT, McDONALD, WATKINS, J. Phys. Chem. Solids, 25, 873 (1964)
- 58) KAISER, Phys. Rev., 96, 833 (1954)
- 59) KAISER, FRISH, REISS, Phys. Rev., 112, 1546 (1958)



- 60) CORBETT, WATKINS, McDONALD, Phys. Rev., 135, 1381 (1964)
- 61) WELTZIN, SWALIN, J. Phys. Soc. Jap., 13, Supp. III, 136 (1963)
- 62) VOOK, Phys. Rev., 125, 855 (1962)
- 63) NORTH, BUSCHERT, J. App. Phys., 37, 639 (1966)
- 64) WATKINS, CORBETT, Phys. Rev., 121, 1001 et 1025 (1961)
- 65) WATKINS, J. Phys. Soc. Jap., 18, supp. III, 28 (1963)
- 66) CORBETT, WATKINS, McDONALD, Phys. Rev., 135, 1381 (1964)
- 67) WATKINS, CORBETT, Phys. Rev., 138, 543 (1965)
- 68) WATKINS, Proc. of Symp. on radiation Damage in Semiconductors, Dunod, 1965, p. 97
- 69) RAMDAS, RAO, Phys. Rev., 142, 451 (1966)
- 70) WHAN, App. Phys. Lett., 6, 221 (1965)
- 71) WHAN, Phys. Rev., 135, 690 (1965)
- 72) WHAN, J. App. Phys., 37, 2435 (1966)
- 73) KLONTZ, McKAY, J. Phys. Soc. Jap., 18, supp. III, 216 (1963)
- 74) BALDWIN, J. App. Phys., 36, 793 (1965)
- 75) CORELLI, OEHLER, BECKER, EISENTRANT, J. Appl. Phys., 36, 1787 (1965)
- 76) BECKER, CORELLI, J. app. Phys., 36, 3606 (1965)
- 77) PIGG, CRAWFORD, Phys. Rev., 135, 1141 (1964)
- 78) LOGAN, Phys. Rev., 91, 757 (1953)
- 79) LOGAN, Phys. Rev., 101, 1455 (1956)
- 80) LOGAN, Phys. Rev., 100, 615 (1955)
- 81) HIRAKI, SUITA, J. of Phys. Soc. Jap., 18, supp. III, 254 (1963)
- 82) HIRAKI, J. Phys. Soc. Jap., 21, 34 (1966)
- 83) MAYBURG, ROTONDI, Phys. Rev., 91, 1015 (1953)
- 84) MAYBURG, Phys. Rev., 95, 38 (1954)
- 85) BEMSKI, DIAS, J. appl. Phys., 35, 2983 (1964)
- 86) HOPKINS, CLARKE, Phys. Rev., 100, 1786 (1955)
- 87) SAMUELSON, Ark. Fys., 35, 321 (1967)
- 88) ELSTNER, KAMPATH, Phys. Stat. Sol., 22, 541 (1967)
- 89) GALLAGHER, Phys. Rev., 100, 1259 (1955)
- 90) GHOSHTAGORE, Phys. Stat. Sol., 20, K89 (1967)
- 91) TWEET, Phys. Rev., 106, 221 (1957)
- 92) TWEET, J. Appl. Phys., 30, 2002 (1959)
- 93) FULLER, WOLFSTIRN, J. Phys. Chem. Sol., 26, 1463 (1965)



- 94) PENNING, Phys. Rev., 110, 586 (1958)
- 95) SWALIN, J. Phys. Chem. Sol., 18, 290 (1961)
- 96) LETAW, PORTNOY, SLIFKIN, Phys. Rev., 102, 636 (1956)
- 97) LOGAN, SCHWARTZ, J. Appl. Phys., 26, 1287 (1955)
- 98) FINN, Phys. Rev., 91, 754 (1953)
- 99) JONA, App. Phys. Lett. (15 mai 1965)
- 100) NOVIKOVA, Sov. Phys. Sol. Stat., 7, 2007 (1966)
- 101) STRAUMANIS, J. Appl. Phys., 20, 726 (1949)
- 102) STRAUMANIS, AKA, J. app. Phys., 23, 330 (1952)
- 103) SHAW-MAN, LIU YI-HUAN, Scienta Sinica, XIV, 1582 (1965)



DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

DIFFRACTION DES ELECTRONS DE FAIBLE ENERGIE :

APPLICATION A LA METALLURGIE

Vu et Approuvé

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le        juillet 1968

Le Doyen de la Faculté des  
Sciences

J. AUBRY





